p. 1200

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE V^es RENOU, MAULDE, ET COC
144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

# MONITEUR SCIENTIFIQUE

## JOURNAL

## DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques,
physiques et naturelles

---

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE

DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

**Par le Dr QUESNEVILLE**

---

TOME VINGT-DEUXIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1880

---

TROISIÈME SÉRIE — TOME X

---

PARIS

CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE

12, RUE DE BUCI, 12

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE - QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

457ᵉ Livraison. | JANVIER | Année 1880

## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1880, dont le premier numéro de janvier vient de paraître.

## SOMMAIRE

---

## Les aphorismes de l'abbé Moigno.

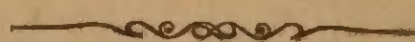
« *Le réabonnement* n'est pas chose facile, c'est le terrible quart d'heure de Rabelais, quart d'heure tant maudit; c'est aussi un Rubicon à franchir. Je sens si bien la gravité de cet instant physiologique, qu'à chaque fin d'année je suis saisi malgré moi d'une sorte de terreur involontaire. Mon étonnement ne serait pas qu'on se désabonne, c'est chose si facile! mais qu'on se réabonne, ce qui, hélas! semble tout naturel. »

Abbé Moigno (*Les Mondes*, du 11 décembre, p. 597).

Les spécialités. — Notre conscience, non-seulement nous permet, mais nous impose de vives sympathies pour ce qui effraie les prudes, la spécialité, la propriété industrielle, la publicité, le commerce. La *spécialité!* c'est à la fois sagesse, force, triomphe; qui trop embrasse mal étreint. La *propriété industrielle!* c'est la part du génie, la plus naturelle et la plus sacrée de toutes! La *publicité, annonce ou réclame!* Elle est essentiellement bonne quand son objet est bon. La *publicité!* ceux qui la réprouvent le plus dans les autres ne se font aucun scrupule d'en user le plus largement pour eux. Le *commerce* enfin! c'est l'exploitation nécessaire et légitime de son bien. »

Abbé Moigno (*Idem*, p. 599).

Très-pratique le chanoine de Saint-Denis.



# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 10 novembre.** — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le tome XLI de ses Mémoires est en distribution au secrétariat.

— MM. Bertrand et Cornu sont désignés pour faire partie de la Commission du Passage de Vénus, en remplacement de MM. Elie de Beaumont et maréchal Vaillant, décédés.

— M. de Lesseps fait à l'Académie la communication suivante :

« J'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie le compte-rendu des séances du Congrès géographique international qui a eu lieu à Paris au mois de mai dernier, et dans lequel le projet d'un canal maritime à niveau constant entre les baies de Colon et de Panama a été adopté, sur la proposition de deux lieutenants de la marine française, MM. Wyse et Reclus. A la suite de cette publication, un des anciens entrepreneurs du canal de Suez, M. Couvreux, et son associé, M. Hersent, ont envoyé sur les lieux un ingénieur expérimenté, pour préparer les études d'exécution. Les renseignements qui m'ont été communiqués étant favorables, je viens d'expédier à Panama une brigade de sondeurs. avec les appareils nécessaires, et dans un mois, je me rendrai dans l'isthme américain, avec une Commission supérieure d'ingénieurs distingués, choisis en Hollande en France, aux Etats-Unis de Colombie et aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord.

L'objet de ma motion, aujourd'hui, est de demander à M. le Président s'il juge à propos de provoquer l'élection d'une Commission composée de membres désignés dans les sections de l'Académie, afin de formuler un programme d'observations utiles à la science, qui serait recommandé aux ingénieurs chargés des études définitives ou des travaux d'exécution. »

(La Commission se composera de MM. Dumas, Faye, de Quatrefages, Daubrée, Duchartre, Edm. Becquerel, Pâris, d'Abbadie.) »

— Des conditions climatologiques des années 1869 à 1879, en Normandie, et de leur influence sur la maturation des récoltes (première Note); par M. Hervé-Mangon.

— Note sur une nouvelle espèce du genre *Anomalurus*; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur la présence, dans les couches superficielles du sol, d'œufs d'hiver du phylloxera fécondés. Lettre de M. Boiteau, délégué de l'Académie, à M. Dumas.

— Sur les résultats fournis par le traitement des vignes phylloxérées, au moyen du sulfo-carbonate de potasse, et sur le mode d'emploi de cet agent. Note de M. Mouillefert.

— M. J. Michel adresse une communication relative au phylloxera. C'est tout ce que nous dit le *Compte-rendu*, mais nos lecteurs trouveront la substance de cette Note dans notre numéro de décembre dernier, page 1248.

— M. Ad. Eymael demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 9 juin 1879, et contenant une communication relative au phylloxera.

(Ce pli, ouvert en séance, est renvoyé à la Commission du phylloxera). C'est tout ce que l'on nous dit de ce qu'il contient.

— M. L. Gaussin prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de géographie et navigation, par le décès de M. de Tessan.

— Les satellites de Mars, en 1879. Note de M. A. Hall.

— Détermination de la figure de repos apparent d'une corde inextensible en mouvement dans l'espace; conditions nécessaires pour qu'elle se produise. Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland.

— Sur les pouvoirs absorbants et émissifs thermiques des flammes et sur la température de l'arc voltaïque. Extrait d'une lettre de M. Fr. Rossetti à M. A. Cornu.

— Recherches sur la passivité du fer. Note de M. L. Varenne.

Lorsque l'on met un morceau de fer en présence de l'acide azotique ordinaire du commerce, une réaction s'établit aussitôt et se développe avec intensité.

L'acide azotique concentré, celui qui le plus souvent porte dans les laboratoires le nom d'*acide azotique fumant*, ne réagit pas sur le fer; le métal acquiert de plus, par son contact avec cet acide, la singulière propriété de n'être plus attaqué par l'acide étendu. On dit que l'acide fumant rend le fer *passif*.

Les expériences que je vais communiquer à l'Académie ont été instituées dans le but de jeter quelque jour dans cette intéressante question.

Du fer rendu passif est plongé dans l'acide ordinaire et soumis à un choc contre les parois du vase qui le renferme, l'énergie nécessaire du choc étant d'autant moindre que l'acide est plus étendu : la dissolution s'effectue instantanément.

On peut arriver au même résultat soit en frottant le métal avec une baguette de verre, soit en projetant sur le métal immergé un jet d'eau, soit en lui imprimant un mouvement rapide de gyration.

Les vibrations d'amplitude, même extrêmement faibles, suffisent pour faire cesser la passivité. En examinant soigneusement avec une loupe puissante un fragment de métal rugueux immergé dans l'acide fumant, j'ai vu se former autour du fer une gaîne gazeuse qui subsiste lorsqu'on le porte dans l'acide étendu. Si le fragment est très-lisse et compacte, cette gaîne est plus difficile à apercevoir, mais sa formation est cependant apparente. J'ai été conduit, par cette observation, à étudier le rôle que pouvait jouer l'enveloppe gazeuse dans le phénomène qui nous occupe.

...,. Il résulte de toutes les expériences qui viennent d'être indiquées qu'un ébranlement produit dans le voisinage du métal passif, soit par un choc ou une vibration, soit par un courant de gaz quelquefois très-faible suffit pour faire disparaître la passivité. On est dès lors porté à conclure de ces résultats expérimentaux que cette gaîne gazeuse est le seul obstacle à l'attaque ultérieure. S'il en est ainsi, la gaîne gazeuse doit disparaître dans le vide et la passivité avec elle.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions. Un fragment de fer, étant rendu passif, a été placé dans le vide, au moyen de dispositions particulières, de façon à éviter tout ébranlement. Le vide étant fait, on retire avec précaution et sans le toucher directement le morceau de fer, que l'on immerge dans l'acide étendu, où il s'attaque aussitôt.

La nature du gaz enveloppant peut d'ailleurs être trés-approximativement fixée; si on laisse, en effet, rentrer quelques bulles d'air dans l'appareil à vide, au moment où l'on cesse la raréfaction, on voit apparaître dans ce récipient la coloration rouge orangée caractéristique des vapeurs hypozotiques : la gaîne gazeuse est donc principalement formée de bioxyde d'azote.

Quelles sont les causes qui déterminent la formation de la gaîne gazeuse autour du métal? De quelle nature sont les influences qui en maintiennent ensuite l'adhérence?

Telles sont les questions sur lesquelles porteront des recherches qui se continuent.

— Sur la fermentation alcoolique. Note de M. Cochin. — « Dans la discussion célèbre qui eut lieu récemment devant l'Académie des sciences au sujet de la fermentation alcoolique, les théories physiologique et chimique se sont de nouveau trouvées en présence, la première soutenue par M. Pasteur et la seconde par M. Berthelot. Tandis que, pour M. Pasteur, l'acte chimique de la fermentation est solidaire de l'organisation des cellules, de leur multiplication ou de leur vie continuée lorsqu'elles ne sont plus en voie de multiplication, pour M. Berthelot cette vie des cellules n'intervient dans la décomposition du sucre que parce qu'elle donne lieu à un produit chimique de la nature des diastases, qui, à lui seul, suffit à provoquer le dédoublement du sucre.

Le point vraiment intéressant dans ce grand débat est de savoir s'il y a réellement formation d'un ferment soluble dans la fermentation alcoolique.

« Pour connaître un tel ferment, dit M. Berthelot, il faut savoir l'isoler, c'est-à-dire constater les conditions où le ferment soluble est sécrété suivant une proportion plus grande qu'il n'est consommé (1). »

(1) Berthelot, *Comptes-rendus*, t. LXXXIII, p. 9; 1876.

Depuis les travaux de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique, on a envisagé les cellules des diverses levûres alcooliques, dans les fermentations du moût de bière, du moût de raisin et des autres moûts sucrés naturels, comme des productions végétales inférieures, pour la vie desquelles la manifestation du caractère ferment n'a rien de nécessaire. En d'autres termes, la fermentation, quelle que soit son explication véritable, correspondrait à des phénomènes de nutrition accomplis dans des conditions particulières, et, si ces conditions n'étaient pas remplies, la vie pourrait n'en continuer pas moins, mais en dehors de tout acte fermentatif proprement dit. Sans recourir ici aux preuves que M. Pasteur a données de ce principe, qu'il me suffise de rappeler que rien n'est plus variable que les quantités de levûre qui prennent naissance pour un même poids de sucre décomposé, lorsqu'on fait changer les conditions de la vie et de la fermentation.

On peut faire une application très-directe de ces considérations à la solution du problème qui vient de nous occuper. Supposons qu'on se place dans des conditions où de la levûre de bière prendrait naissance sans qu'il y eût de fermentation possible, par exemple en dehors de la présence d'un sucre fermentescible. Dans ce cas, la levûre produirait tous les principes immédiats définis qui la constituent, et entre autres le ferment alcoolique soluble, et cette fois, comme il n'y aurait pas de sucre à décomposer, ce ferment soluble resterait tout entier dans le liquide employé. On aurait réalisé les conditions dans lesquelles ce ferment se produirait dans la dose la plus considérable possible sans qu'il pût se consommer le moins du monde au fur et à mesure de sa production. Ainsi posé, le problème est pour ainsi dire déjà résolu.

On connaît les méthodes générales de culture des organismes que M. Pasteur emploie depuis l'origine de ses travaux sur les ferments organisés vivants. Un des milieux de culture qu'il a le plus fréquemment employés est l'eau de levûre, c'est-à-dire de l'eau où l'on a fait bouillir de la levûre dans la proportion de 100 grammes par litre et qui aussitôt après l'ébullition a été filtrée. L'expérience prouve que la levûre semée dans ce milieu se développe, qu'elle y trouve tous les aliments nécessaires à sa vie, qu'elle se multiplie par conséquent en l'absence de tout sucre, fermentescible ou non.

Je passe sur les détails très-délicats des expériences, afin d'arriver tout de suite au résultat définitif. Les détails des expériences trouveront leur place ailleurs. Après le développement, le liquide de culture est jeté sur des filtres en terre cuite et filtré à l'aide du vide, puis mêlé à une solution de sucre de canne, pure et privée de germes, ou à du moût de bière. Ce mélange est abandonné à la température de 25 à 30 degrés, température la plus propre à la fermentation et à l'action du ferment soluble s'il existait dans le milieu de culture de la levûre.

Or, dans ces conditions, non-seulement il n'y a jamais fermentation véritable avec dégagement d'acide carbonique, mais jamais les plus faibles traces d'alcool n'apparaissent. S'il s'en montre de très-petites quantités, on peut être assuré que l'eau de levûre a été mal préparée et a conservé de l'alcool (1).

La levûre restée sur le filtre a été délayée dans le moût de bière ou dans une solution de sucre de canne et a donné une fermentation abondante, preuve certaine que c'est bien à une culture de levûre vraie que l'on a eu affaire.

La conclusion de cette expérience, c'est que la levûre ne fait pas de ferment soluble alcoolique. Cette conclusion est d'autant plus légitime, qu'il est facile de s'assurer de la présence dans notre milieu de culture du ferment inversif : sa formation est, comme on sait, la conséquence nécessaire de la vie des cellules de levûre. L'eau de levûre pure ayant servi à l'une des cultures a été mêlée, après filtration, à une solution de sucre de canne et l'interversion a eu lieu. On ne saurait donc supposer que le ferment alcoolique n'avait pas pris naissance parce qu'il n'avait pas d'action à exercer. Cet argument, fort hypothétique en soi, tomberait devant la production du ferment inversif, qui n'a, lui aussi, aucune action à exercer. »

---

(1) Aussi est-il bon, avant de l'employer, de la réduire par l'ébullition aux deux tiers de son volume, afin de chasser l'alcool qu'elle contient naturellement.

— Note complémentaire sur la calcination des vinasses de betteraves ; par M. C. Vincent.

— De l'organisation et de la forme cellulaire dans certains genres de mousses (*Dicranum* et *Dricranella*). Note de M. Ed. Heckel, présentée par M. Chatin.

— De l'excitabilité rythmique des muscles et de leur comparaison avec le cœur. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian.

— Comparaison de l'action de divers curares sur les muscles lisses et striés. Note de MM. Couty et de Lacerda, présentée par M. Vulpian. — « Nous avons comparé entre elles dix-neuf espèces de poisons fabriqués par les tribus les plus diverses de l'immense bassin des Amazones.

Nous avons comparé l'action des curares des calebasses et des pots d'argile en injectant sur des chiens par la saphène une solution au 1/150, jusqu'à la perte de l'excitabilité du nerf moteur, puis jusqu'à la perte de celle du pneumogastrique. Les doses, rapportées au kilogramme du poids de l'animal, ont été assez variables : 0gr.002 à 0gr.010 pour paralyser le nerf moteur, 0gr.007 à 0gr.015 pour paralyser le pneumogastrique.

Des curares ayant à peu près même provenance peuvent donc être très-différents comme activité ; il n'y a aucun rapport net entre le degré de toxicité et la teinte brune, rouge ou brun jaunâtre de la solution, et sûrement l'intensité plus ou moins grande de la coloration ou l'abondance fort variable de matériaux solides divers ne joue aucun rôle ; enfin le curare des calebasses a été aussi actif que celui de la plupart des vases d'argile.

Nous avons surtout constaté ce fait, que tel curare qui agit à très-petites doses sur le muscle strié nécessitera, au contraire, des doses énormes pour paralyser le pneumogastrique, si bien qu'il n'y a aucun rapport entre les deux actions. Ce premier point nous a servi de fil conducteur dans l'étude des troubles du système sympatique, que nous avons pu faire assez complète, grâce à l'emploi constant du kymographe.

Le curare agit sur les muscles vasculaires ; à fortes doses, il fait tomber la tension artérielle, laquelle est toujours presque nulle ou très-diminuée quand le pneumogastrique est paralysé ; mais il agit aussi avec des doses souvent minimes, comme le montrent les tracés pris au moment de l'injection intraveineuse.

La paralysie des muscles vasculaires est progressive ; celle des autres appareils sympathiques passe par plusieurs phases. L'animal dont les muscles striés sont d'abord paralysés, perd ensuite les réflexions cardiaques et les excitations bulbo-encéphaliques ne sont plus transmises par le pneumogastrique, qui cependant est encore très-excitable expérimentalement. A ce moment, d'autres appareils réagissent etc., etc. Il nous resterait à signaler bien des points de détail qui trouveront place dans un travail plus complet ; nous avons voulu seulement établir que des curares complexes préparés par des Indiens très-divers, diffèrent par l'intensité de leur action sur les muscles lisses ou striés, et non par la nature de cette action. »

— Sur les abcès osseux médullaires. Note de feu le docteur Chassaignac.

— M. Larrey présente, de la part de M. le docteur Frédéric Bateman, de Norwich, un livre anglais intitulé : *Le Darwinisme démontré par le langage*. En voici l'aperçu, dit M. Larrey, d'après une analyse de l'auteur, trop longuement développée pour les *Comptes rendus*.

« Le but de cet ouvrage est de considérer le darwinisme sous le point de vue du langage et de combattre l'assertion de M. Darwin, que la différence entre l'homme et les animaux n'est qu'une différence de degré et non de genre. L'auteur a transféré le sujet de l'évolution sur le terrain de la psychologie, étant convaincu que jusqu'ici les naturalistes ont concentré leur attention trop exclusivement sur les analogies entre le corps de l'homme et celui des animaux ou, en d'autres termes, entre les caractères purement physiques, anatomiques et matériels, négligeant l'étude des attributs intellectuels et métaphysiques qui établissent une différence essentielle entre l'homme et les animaux. C'est précisément cette différence que M. Darwin cherche depuis longtemps.

Tout en admettant que l'homme, dans sa nature purement physique, est étroitement lié à certains animaux, le docteur Bateman répudie entièrement la conclusion tirée de

cette analogie par M. Darwin; car, en supposant la preuve admise de la ressemblance de l'homme à un animal, os pour os, nerf pour nerf, muscle pour muscle, que devons-nous en conclure? Qu'est-ce que cela prouve, s'il est démontré que l'homme possède un attribut distinctif, dont la moindre trace ne se trouve pas chez la brute, un attribut qui établit un abîme profond entre les deux? L'auteur affirme que cet attribut est le langage articulé qui caractérise l'espèce cherchée par M. Darwin.

Le livre de M. Bateman examine d'abord la doctrine du darwinisme en commençant par l'exposé des principes de l'évolution, d'après le professeur allemand Haeckel.

Il montre ensuite qu'aucune preuve n'existe de la transmutation de l'espèce, depuis les temps historiques, comme l'indiquent les corps embaumés de trois mille ans, les oiseaux et les animaux gravés sur les anciens monuments de l'Égypte. Il confirme ainsi ce que Flourens avait déjà dit : « Les espèces ne s'altèrent pas, ne passent point de l'une à « l'autre; les espèces sont fixes. »

M. Bateman, après ces considérations générales sur le darwinisme, démontre comment l'étude du langage fournit un argument de plus contre la théorie de l'évolution, et explique son plan d'attaque contre Darwin, d'après les trois propositions suivantes :

1° Le langage articulé est l'attribut distinctif de l'homme, tandis que le singe et les autres animaux n'en possèdent pas la moindre propriété;

2° Le langage articulé est un attribut universel de l'homme, et toutes les races ont un langage ou la capacité d'en acquérir un;

3° La faculté du langage est immatérielle.

Chacune de ces propositions est savamment soutenue par l'auteur, qui discute ensuite et critique les vues des néologistes allemands sur la vie, la matière et la force, en finissant par quelques remarques sur les mystères de la vie elle-même.

Ajoutons que le livre de M. Bateman, édité avec soin et accompagné de planches, s'ajoute dignement à l'ouvrage bien connu de l'auteur sur l'*Aphasie.* »

— M. Chasles présente à l'Académie, de la part de M. le prince Boncompagni, un exemplaire d'une lettre de Gauss à M[lle] Sophie Germain, photolithographiée à Florence (4 longues pages d'une écriture très-fine et serrée).

« Cette lettre offre un très-grand intérêt, non-seulement par les questions les plus élevées de l'analyse des résidus cubiques et des résidus bicarrés, et la mention des travaux astronomiques auxquels Gauss se livrait depuis cinq ans, mais surtout au point de vue historique des relations qu'il croyait entretenir depuis six ans avec un élève de l'École polytechnique.

« Votre lettre du 20 février, dit-il, mais qui ne m'est parvenue que le 12 mars, a été pour « moi la source d'autant de plaisir que de surprise. — Comment vous décrire mon admi- « ration et mon étonnement en voyant se métamorphoser mon correspondant estimé, « M. Leblanc, en cet illustre personnage qui donne un exemple aussi brillant de ce que « j'aurais peine de croire? — Les notes savantes, dont toutes vos lettres sont si richement « remplies, m'ont donné mille plaisirs. »

« La lettre, fort étendue, se termine ainsi :

« Continuez, mademoiselle, de me favoriser de votre amitié et de votre correspon- « dance, qui font mon orgueil, et soïes persuadée que je suis et serai toujours avec la « plus haute estime,

« Votre plus sincère admirateur, CH.-FR. GAUSS.

« Bronsvic, ce 30 avril 1807, jour de ma naissance. »

« Un ouvrage sur les *Œuvres philosophiques de Sophie Germain,* de M. H. Stupuy (in-18°, 1879), a donné lieu à notre confrère, M. Bertrand, d'insérer dans le *Journal des savants* (mai 1879) une analyse des travaux mathématiques et philosophiques de M[lle] Sophie Germain. »

La séance est levée à quatre heures un quart.

**Séance du 17 novembre.** — Observations méridiennes des petites planètes,

faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris, pendant le troisième trimestre de l'année 1879; par M. Mouchez.

— De la température de décomposition des vapeurs; par M. H. Sainte-Claire Deville.

Cette Note, dirigée contre M. Wurtz au sujet de la vapeur de chloral hydraté, doit avoir une suite d'après l'auteur. Il est donc nécessaire d'attendre la seconde communication promise et la réponse que pourra y faire M. Wurtz.

— Observations sur une Note de M. D. Cochin, relative à la fermentation alcoolique; par M. Berthelot. — « L'Académie n'a pas oublié la discussion soulevée à propos de la publication des Notes de Claude Bernard, publication par laquelle on se proposait de susciter des expériences, plutôt que de soutenir un système ou de soulever une polémique. M. Cochin est venu, dans la dernière séance, apporter son contingent à ces études. Mais c'est à tort qu'il me prend à partie et transforme en opinions absolues des vues que je n'ai jamais prétendu donner comme des résultats positifs. Je les avais présentées dans le but expressément indiqué de faire comprendre l'idée directrice des essais de Claude Bernard, interrompus d'une façon si douloureuse pour la science. Ceci dit, afin de rétablir la question sur son véritable terrain, examinons la portée de l'expérience qui est soumise à notre jugement.

M. Cochin a cru apporter un argument nouveau à la question du mécanisme véritable de l'action exercée par la levûre de bière sur le sucre, parce qu'il a recherché sans succès la présence d'un ferment soluble dans un extrait de levûre de bière, au sein duquel il avait fait végéter la levûre elle-même.

Que pouvait-il espérer de semblables essais? Le résultat en était écrit à l'avance : car on enseigne dans tous les cours que l'extrait de levûre, préparé dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire avec un liquide au sein duquel la levûre végète actuellement, ne détermine pas la fermentation alcoolique. Je l'ignorais d'autant moins (1), que j'ai eu occasion de le vérifier pour mon propre compte, lorsque j'ai découvert le ferment inversif soluble que la levûre sécrète. Ces faits étant acquis, il en résultait pour tout le monde que, s'il existe un ferment alcoolique soluble, — ce que je ne prétends pas affirmer, mais ce qu'il est très-intéressant d'examiner, — il conviendrait de le rechercher dans les conditions analogues à celles où se produisent les ferments digestifs, sécrétés principalement, comme chacun sait, sous l'influence des aliments qu'ils sont destinés à digérer.

Telle était, ce semble, la pensée que poursuivait Claude Bernard, pensée que ses contradicteurs ne réfuteront pas, tant qu'ils n'auront pas cherché à la comprendre. Pour l'écarter, il faudrait apporter, non des faits négatifs connus depuis longtemps et dont la discussion est épuisée, mais des expériences réellement nouvelles, qui manifestassent un mécanisme chimique différent dans l'action de la levûre sur le sucre. C'est ce mécanisme qu'il convient d'étudier aujourd'hui, et c'est perdre son temps que de se placer dans des conditions où l'on sait d'avance que la fermentation ne s'exerce pas.

Aussi de semblables essais ne paraissent-ils pas de nature à trancher le débat entre la théorie physiologique et la théorie chimique de la fermentation; cette dernière théorie n'est même nullement attachée à l'existence nécessaire d'un produit chimique de la nature des diastases. La question est d'un ordre philosophique plus général. En effet, « rapporter une métamorphose chimique à un acte vital, ce n'est pas l'expliquer. Au « contraire, tous les efforts de la chimie physiologique ont pour but d'analyser les chan- « gements matériels qui se font dans les êtres vivants et de les ramener à une succession « régulière d'actes chimiques déterminés » (2).

« Tant que cette analyse exacte n'aura pas été réalisée pour la métamorphose du sucre en alcool, la théorie scientifique de la fermentation alcoolique ne sera pas faite, et il demeurera conforme à l'esprit de la science moderne de maintenir devant l'esprit des expérimentateurs les hypothèses multiples que l'on peut imaginer : cela, non certes, comme

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 620 au bas.
(2) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, p. 617.

des vérités acquises, mais à titre de suggestions utiles vers des expériences originales destinées à découvrir la véritable explication. »

— Observation de la limite ultra-violette du spectre solaire à diverses altitudes; par M. A. Cornu (Deuxième Mémoire).

— Explosion d'acide carbonique dans une mine de houille. Note de M. Delesse.

Si des dégagements d'acide carbonique ont souvent été signalés dans les mines, des explosions de ce gaz doivent être considérées comme tout à fait anormales et exceptionnelles; elles peuvent cependant se produire, comme l'a montré un terrible accident arrivé à la mine de houille de Rochebelle (Gard).

Le 28 juillet dernier, deux ouvriers qui travaillaient dans le fond du puits Fontanes, à 345 mètres de profondeur, entendirent une détonation semblable à celle d'un coup de mine, mais plus brève ; moins d'une minute après, ils entendirent une seconde détonation, plus forte que la première, qui, toutefois, ne fut pas perçue par le mécanicien se tenant à l'orifice du puits.

A ce moment, leurs lampes s'éteignirent; en même temps, ils éprouvèrent des défaillances et ils eurent à peine le temps de se jeter tous deux dans la benne, qui fut aussitôt remontée par le mécanicien, en sorte qu'ils échappèrent miraculeusement à la mort. Malheureusement, trois ouvriers mineurs se trouvaient dans les galeries débouchant dans le même puits, à 246 mètres de profondeur, et ils y périrent asphyxiés. Les ingénieurs des mines, MM. Julien et de Castelnau, se sont immédiatement rendus au puits Fontanes, afin de procéder au sauvetage, qui a été long et périlleux, et ils se sont livrés à une étude très-complète de ce déplorable accident.

Alors on a reconnu que l'explosion d'acide carbonique s'était produite au front de taille de la houille, à l'extrémité d'une galerie ascendante, inclinée à 13°,5 et communiquant avec le niveau de 246 mètres. Sur une distance de 9 mètres, cette galerie avait été presque entièrement obstruée par la houille menue lancee au moment de l'explosion de l'acide carbonique, et des poussières de houille imprégnaient les objets à une distance beaucoup plus grande. Le mineur qui travaillait au front de taille avait été projeté par l'explosion et même enseveli sous la houille menue. M. de Castelnau a reconnu, dans la houille du front de taille, l'existence d'un vide qui n'avait pas moins de 6 mètres de profondeur et il évalue au chiffre très-considérable de 76 tonnes le poids total de la houille menue entraînée par les deux explosions.

Il est difficile de connaître exactement la quantité d'acide carbonique qui a été dégagée subitement par ces explosions; mais, en cubant les partiès du puits et des galeries qui ont été envahies par l'air irrespirable, on trouve 459 métres cubes, volume représentant un maximum.

L'acide carbonique a continué à se dégager de la houille après l'accident; et, pendant la période de sauvetage, les ingénieurs ont dû plusieurs fois donner l'ordre d'abandonner la mine. Ils ont même observé que la houille menue, projetée par l'explosion, dégageait encore de l'acide carbonique, lorsqu'on la remuait et lorsqu'on en opérait le déblai, afin de pouvoir rentrer dans le fond de la galerie.

On avait bien reconnu, depuis longtemps, que l'acide carbonique se dégageait lentement ou même avec un léger bruissement de diverses couches de houille de la mine de Rochebelle; mais c'est la première fois que l'on constate que cet acide peut être assez comprimé et assez condensé dans la houille pour la rendre explosive et pour la projeter avec détonation.

Il reste maintenant à rechercher l'origine de cet acide carbonique dont l'explosion a produit la catastrophe de la mine de la Rochebelle. Or, on ne saurait l'attribuer à des dégagements comme ceux qui ont lieu si fréquemment dans les régions volcaniques, particulièrement dans la mine de houille de Brassac et dans la mine de ptomb de Pontgibaud, en Auvergne ; en effet, il n'existe pas d'anciens volcans dans le voisinage de Rochebelle.

D'un autre côté, il semble bien peu probable que l'acide carbonique soit formé dans

la houille même de Rochebelle et par oxydation de son carbone déterminé par l'oxygène atmosphérique.

On est alors conduit à se demander si l'acide carbonique de Rochebelle ne proviendrait pas d'une action exercée par la pyrite de fer, du gîte voisin du Soulier; car cette pyrite, présentant un amas stratifié dans la partie supérieure du trias, est très-fortement oxydée et en voie complète de décomposition; elle donne sans cesse lieu à la formation d'acide sulfurique, qui, se dissolvant peu à peu dans les eaux souterraines, rencontre du calcaire triasique dans la profondeur et par suite en dégage de l'acide carbonique; ce dernier doit se diffuser au loin dans les roches voisines, en pénétrant de préférence dans celles qui, comme la houille, sont friables, fissurées et susceptibles de l'absorber; il peut même finir par s'y accumuler à haute pression. Les couches de houille de Rochebelle, ayant été brisées et très-disloquées, et venant quelquefois buter contre le trias pyriteux, semblent d'ailleurs offrir des conduits naturels et être particulièrement favorable à une accumulation de l'acide carbonique dégagé par l'oxydation de la pyrite.

M. Dumas fait remarquer, à la suite de l'intéressante communication de M. Delesse, que les quantités de matière nécessaire pour expliquer l'accident de la houillière de Rochebelle n'ont rien qui ne soit en rapport avec les circonstances qui s'y rapportent. Le terrain est très-disloqué. La mine de pyrite du Soulier est depuis longtemps en voie d'oxydation; elle repose sur le calcaire. Or, pour produire 2000 mètres cubes d'acide carbonique environ que semblent avoir renfermé les cavités qui ont fait explosion, c'est-à-dire 4000 kilogrammes, il suffit de mettre en présence environ 8000 kilogrammes de calcaire et 6000 kilogrammes d'acide sulfurique. Eu égard aux surfaces pyriteuses que l'air a pénétrées, et au long espace de temps pendant lequel l'action chimique a pu se manifester, quelques tonnes de matières agisssant les unes sur les autres n'ont rien qui puisse surprendre. L'explication donnée par les ingénieurs semble donc assez plausible pour que les travaux préventifs qu'il y aurait lieu d'entreprendre soient dirigés en conformité de leur opinion. »

— Deuxième Note sur les effets et le mode d'action des antiseptiques; effets sur le pus; par MM. Gosselin et Alb. Bergeron. (Suite. Voir *Moniteur scientifique*, 455e liv., novembre 1879, p. 1191). — « Lorsque nous avons commencé nos études sur le pus, nous nous attendions à constater les effets des antiseptiques avec la même facilité que pour le sang; mais nous nous sommes trouvés bientôt en présence de difficultés que ce dernier ne nous avait pas offertes et auxquelles nous n'étions pas préparés par nos études antérieures. »

Après avoir suivi, comme dans leur premier Mémoire, le même mode d'expérimentation et avoir établi les différences qu'ils ont remarquées entre les deux liquides, le sang et le pus, les auteurs terminent par les conclusions suivantes que nous allons reproduire.

*Conclusions générales.*

1° Le pus se putréfie plus lentement que le sang;

2° Sa putréfaction est retardée par l'occlusion incomplète;

3° Elle est retardée aussi par les antiseptiques au contact et à distance;

4° Mais c'est surtout par leur action sur le sang sorti de ses vaisseaux que les antiseptiques sont utiles dans la pratique chirurgicale. En empêchant sa putréfaction, ils suppriment l'agent principal de la suppuration, amoindrissent cette dernière, favorisent la réunion immédiate, partielle le plus souvent, totale quelquefois, préservent ainsi de la fièvre traumatique grave et de la pyohémie;

5° Employés avec une connaissance exacte de leurs effets et surtout de leur action par contact, l'eau-de-vie camphrée, l'acide phénique à $^1/_{50}$ et l'alcool à 86°, sont, au même degré, modérateurs de l'inflammation et préservateurs des septicémies.

— *Des conditions climatologiques des années 1869 à 1879 en Normandie, et leur influence sur la maturation des récoltes* (deuxième Note); par M. Hervé Mangon).

— Sur le vrai nombre des covariants fondamentaux d'un système de deux cubiques; par M Sylvester.

— Réflexions critiques sur les expériences concernant la chaleur humaine; par M. G.-A. Hirn.

— M. de Lesseps fait à l'Académie plusieurs communications ayant rapport à ses grandes entreprises.

— De la polarisation atmosphérique et de l'influence que le magnétisme terrestre peut exercer sur l'atmosphère; par M. Henri Becquerel.

— Sur une classe de fonctions analogues aux fonctions eulériennes étudiées par M. Heine. Mémoire de M. Appell, présenté par M. Bouquet.

— Nouveau principe de météorologie fourni par l'examen des tremblements de terre; par M. J. Delaunay.

— Remarques relatives à une communication de M. Boiteau, sur la présence d'œufs d'hiver du phylloxera dans les couches superficielles du sol; par M. Balbiani. — Éreintement de M. Boiteau.

— Sur les causes de réinvasion des vignobles phylloxérés; par M. P. de Lafitte. — Éreintement de M. Faucon.

M. le Secrétaire perpétuel donne lecture de la dépêche suivante, qui lui est adressée par le général Ibañez :

« Le calcul provisoire de la liaison géodésique de l'Espagne avec l'Algérie vient d'être terminé à l'instant, à l'Institut géographique. Veuillez faire demain part à l'Académie des brillants résultats obtenus par les savants officiers français et espagnols qui ont pris part à cette mémorable opération. La longueur des côtés va jusqu'à 270 kilomètres. La surface sphéroïdale des triangles va jusqu'à 1,400,000 hectares. Les observations ont été faites aux quatre sommets simultanément. Voici les petites erreurs, en secondes sexagésimales, données par les équations d'angles des quatre triangles :

$$1''.8,\quad 1''.1,\quad 0''.5,\quad 0''.2.$$

« L'équation aux côtés est également satisfaite avec une grande exactitude. »

M. Bouquet de la Grye prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de géographie et navigation, par le décès de M. de Tessan.

— Observation d'un satellite de Mars (*Deimos*), faite à l'Observatoire de Paris; par M. G. Bigourdan. Note présentée par M. Mouchez.

— Sur les fonctions doublement périodiques avec des points singuliers essentiels. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Taches et protubérances solaires observées avec un spectroscope à grande dispersion. Note de M. Thollon, présentée par M. Mouchez.

— Le problème de l'Euripe. Note de M. F.-A. Forel, présentée par M. A. Cornu.

— Sur la chlorophylle. Note de M. Arm. Gautier. — Peu de substances ont été le sujet de recherches plus nombreuses que la chlorophylle; l'état de nos connaissances sur cette substance, dont le rôle dans la vie des végétaux est si important, n'en reste pas moins fort incomplet. On ignore absolument sa fonction chimique, on ne sait presque rien de sa composition élémentaire, on met en doute qu'elle soit ou non azotée; on nie et l'on affirme tour à tour que le fer entre dans sa composition, etc. Ces incertitudes tiennent à ce que la chlorophylle a toujours été obtenue à l'état amorphe, mélangée de cires, de graisses, etc., impuretés qui ont les mêmes dissolvants qu'elle. D'autre part, d'après les recherches de Filhol, la chlorophylle paraîtrait être une substance d'une instabilité extrême, qui s'altère sous l'influence de l'air, des réactifs acides, basiques, et beaucoup d'auteurs ont étudié, en effet, les produits de sa décomposition plutôt que la chlorophylle même.

Je suis parvenu, en 1877, à préparer la chlorophylle à l'état pur et cristallisée, et ce sont mes recherches sur cette matière que je demande à l'Académie la permission de lui exposer.

Pour obtenir la chlorophylle, je prends des feuilles vertes d'épinards, de cresson, etc., que je pile dans un mortier en ajoutant à la pulpe un peu de carbonate de soude jusqu'à presque neutralisation du jus, puis je soumets à une forte pression. Je délaie ensuite le marc dans de l'alcool à 55° C., et je comprime de nouveau énergiquement. Je reprends alors la matière ainsi épuisée à froid par l'alcool à 83° C. La chlorophylle se dissout, ainsi que les cires, les graisses, les pigments. La liqueur est filtrée et mise alors en contact avec du neir animal en grain, au préalable lavé et porté à une température suffisamment élevée. Au bout de quatre ou cinq jours, il s'est emparé de la matière colorante verte; la liqueur est devenue jaune verdâtre ou brunâtre; elle contient toutes les impuretés. On la décante, on recueille le noir dans une allonge fermée par du coton, et on lave à l'alcool à 65° C. Celui-ci s'empare d'une substance jaune cristallisable, déjà signalée comme accompagnant généralement la chlorophylle, et qui paraît en rapport intime de composition avec elle.

Sur le noir ainsi privé du corps jaune ou n'en contenant que des trrces, on verse de l'éther anhydre, ou mieux de l'huile légère de pétrole, qui ne dissout pas la matière jaune. Ces dissolvants s'emparent de la chlorophylle et donnent une liqueur verte très-foncée, qui, par une lente évaporation à l'obscurité, fournit la chlorophylle cristallisée.

Elle est formée de petits cristaux en aiguilles aplaties, souvent rayonnantes, pouvant avoir plus d'un demi-centimètre de long, de consistance un peu molle, de couleur verte intense lorsqu'elle est récente, plus tard vert jaunâtre ou vert brunâtre. Lorsqu'elle cristallise trop vite, elle donne des masses vert noirâtre entièrement formées de cristaux microscopiques, qui, lorsqu'ils ne sont pas tout à fait dénués d'eaux mères, sont beaucoup plus foncées que les plages verdâtres qui les entourent.

Il résulte de mes recherches que la chlorophylle, que l'on a successivement comparée à une cire, à une résine, à une graisse, etc., doit être, en réalité, rapprochée de la bilirubine, au point de vue de ses aptitudes, de ses réactions et de sa composition élémentaire.

Comme la bilirubine, la chlorophylle se dissout dans l'éther, le chloroforme, le pétrole, le sulfure de carbone, la benzine, et se dépose de ses solutions, tantôt amorphe, tantôt cristallisée.

Comme elle, elle est enlevée à la plupart de ses dissolvants par le noir animal, qui peut ensuite, s'il a été préparé dans les conditions voulues, la céder de nouveau à l'éther.

Quand on met de la chlorophylle en digestion avec de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, elle se dédouble, comme l'avait déjà constaté M. Fremy, en deux nouvelles substances : l'une qui donne une belle solution vert bleuâtre, l'autre qui reste insoluble, mais qui se dissout en brun dans l'éther et l'alcool chaud, dont elle paraît apte à se séparer en cristallisant (*phylloxanthine*)). La substance dissoute dans l'acide chlorhydrique (*acide phyllocyanique* de M. Fremy) peut être séparée de sa solution chlorhydrique par saturation. C'est une matière vert olive, soluble dans l'alcool et l'éther, s'unissant aux bases avec lesquelles elle forme des sels alcalins solubles, des sels terreux verts ou bruns, etc., etc. . . . . . . . . . . . . . . . . . .

Je m'étais borné à communiquer à la Société chimique de Paris, dans sa séance du 20 juillet 1877, la découverte de la chlorophylle cristallisée, dont je lui apportai alors un échantillon qui est resté six mois à l'Exposition universelle de Paris, dans la vitrine du laboratoire de M. Wurtz. Après avoir ainsi pris date, je me proposais de communiquer à l'Académie des sciences mes recherches sur cette substance, dès qu'elles seraient assez complètes pour être dignes de lui être présentées, lorsque j'ai trouvé, dans le numéro du 1$^{er}$ septembre 1879, du *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, une Note où M. Hoppe-Seyler décrit succinctement, p. 1555, sous le nom de *chlorophyllane*, une substance qui me paraît être le pigment chlorophyllien lui-même. L'auteur annonce qu'après avoir épuisé de l'herbe par de l'éther, si on la traite par l'alcool, on en extrait deux matières cristallisables, l'une jaune, l'autre verte.

La publication de l'auteur allemand m'oblige donc à rappeler que j'avais découvert et annoncé depuis plus de deux ans la découverte de la chlorophylle cristallisée, substance

d'une si grande importance pour la physiologie végétale, et dont les relations avec la bilirubine, et par conséquent avec l'hématine dérivée de la couleur du sang, rendent l'étude plus intéressante encore.

— Viviparité de l'*Helix studeriana*. Note de M. C. Viguier, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la distribution relative des températures et des pressions moyennes en janvier et juillet. Note de M. L. Teisserenc de Bort, présentée par M. Hervé-Mangon.

— M. G. Lebon adresse les résultats fournis par la mesure des capacités de crânes conservés au Muséum d'histoire naturelle. — « Des mesures effectuées sur les capacités de quarante-deux crânes ayant appartenu à des hommes célèbres, tels que Descartes, La Fontaine, Boileau, Gall, Volta, etc., l'auteur conclut que, la capacité moyenne étant de 1430 centimètres cubes pour la race nègre, et de 1559 centimètres cubes pour les parisiens modernes du sexe masculin, elle est de 1682 centimètres cubes en moyenne pour les crânes dont il s'agit. La capacité moyenne de ces crânes dépasse donc presque autant celle des crânes parisiens, que celle-ci dépasse celle des crânes nègres. Enfin, la capacité moyenne des vingt-six sujets les plus remarquables atteint le chiffre énorme de 1732 centimètres cubes. C'est tout à fait exceptionnellement que l'on trouve une grande intelligence unie à une faible capacité du crâne. »

— M. de Coincy adresse, par l'intermédiaire de M. Janssen, l'observation d'un météore qui semble avoir été produit par le passage d'un bolide et visible en plein jour. L'observation a été faite, le 5 octobre 1879, à Jévah [Saint-Astier (Dordogne)].

**Séance du 24 novembre**. — Sur la chaleur de formation de l'ammoniaque; par M. Berthelot. — Dans ce Mémoire très-important, l'auteur corrige une erreur considérable qui avait été commise par MM. Favre et Silbermann, et par M. Thomsen ensuite, dans leur détermination de cette chaleur de formation.

C'est en faisant agir le chlore sur l'ammoniaque étendue et en se bornant à peser le chlore absorbé qu'ils avaient opéré, supposant que la réaction s'opérait sur la *totalité* du chlore.

M. Berthelot opère la combustion du gaz ammoniac par l'oxygène libre. Nous ne pouvons décrire ici son procédé, mais relater seulement le résultat.

M. Berthelot a trouvé le chiffre 12.2, au lieu de la valeur 26.7, adoptée précédemment. « L'écart, dit-il en terminant, est de 14.5; c'est la plus forte erreur expérimentale qui ait été commise jusqu'ici en thermochimie. J'en ai montré l'origine et j'aurai occasion d'y revenir. »

— De la chlorophylle cristallisée; par M. A. Trécul. — La réclamation de priorité de M. A. Gautier contre M. Hoppe-Seylen a amené aussi celle de M. Trécul contre les deux chimistes.

« Sans prétendre rien enlever à l'intérêt de l'important travail de M. Gautier, je crois devoir mentionner ici qu'en 1865 (1), j'ai décrit de tels cristaux verts, solubles dans l'alcool et l'éther, *que j'ai vu naître directement de nombreux grains de chlorophylle*, comme l'indiquent le passage suivant et les dessins que je dépose sur le bureau de l'Académie. » Suit la citation assez longue.

« Ce résultat, si contraire aux notions que l'on possédait alors (en 1865) sur la chlorophylle, trouva des incrédules. Un chimiste distingué supposa que mes cristaux étaient composés de mannite; mais cela était impossible, puisqu'ils étaient produits au milieu de l'eau. Comme, d'ailleurs, ils étaient verts, et comme ils provenaient de grains de chlorophylle, mon opinion semblait avoir quelque fondement. Je suis heureux de constater que les études de M. Gautier viennent la confirmer. »

— Jonction géodésique de l'Algérie avec l'Espagne. Opération internationale exécutée sous la direction du général Ibañez et de M. F. Perrier. Mémoire lu par M. F. Perrier.

— Recherches expérimentales sur une nouvelle propriété du système nerveux. Note de

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXI, p. 435 et 436.

M. Brown-Sequard. — « Les faits mentionnés dans ce travail, ainsi que d'autres, très-nombreux, tendent à établir l'existence d'une propriété toute spéciale du système nerveux qui se caractérise, dans les parties qui la possèdent, en ce que celles-ci peuvent, sous l'influence d'une irritation, déterminer soudainement ou à peu près une augmentation notable des propriétés ou des activités motrices ou sensitives d'autres parties de ce système. »

— Recherches sur la nitrification; par MM. Th. Schloesing et A. Muntz. — « Nous avons montré que la nitrification naturelle doit être considérée comme le résultat d'un phénomène analogue aux fermentations, mais que l'oxydation de l'azote n'est pas produite, d'une manière générale, par les organismes qui sont les agents ordinaires de la combustion des matières organiques, et qu'elle paraît devoir être attribuée à un organisme spécial.

Les recherches entreprises dans le but de déterminer et d'étudier cet organisme font l'objet de cette Note; si elles ont pu aboutir, c'est grâce aux méthodes d'expérimentation que M. Pasteur a introduites dans la science.

En examinant au microscope, avec un fort grossissement, le terreau ou la terre végétale nitrifiable, on observe, à côté des débris organiques, les organismes les plus variés. Même dans les milieux où la nitrification est très-active, il est difficile de déterminer l'être spécial auquel on doit l'attribuer. On a donc cherché à réaliser des conditions d'observation plus favorables que celles qu'offraient les milieux naturels.

Nous avons montré précédemment qu'en ensemençant des liquides appropriés, convenablement aérés, on produisait une nitrification rapide. C'est aux milieux liquides que nous nous sommes adressés; ils nous permettaient d'appliquer les méthodes de M. Pasteur à la culture et à l'étude du ferment. L'eau d'égout, clarifiée et stérilisée, se prête à ces recherches; on emploie également avec avantage des dissolutions alcalines étendues, contenant les matières minérales nécessaires, un sel ammoniacal, de la matière organique. On peut préparer ainsi des milieux parfaitement limpides, dans lesquels le microscope ne fait apercevoir aucun corps organisé. Ces liquides, chauffés à une température de 110 degrés, dans les conditions convenables pour qu'aucun germe ne pût s'y trouver, restent inaltérés pendant un temps illimité. Mais si, dans ces milieux, on introduit une trace de terreau, qu'on favorise l'accès de l'oxygène atmosphérique, soit en provoquant un barbotage d'air pur, soit en étalant le liquide sous une faible épaisseur en présence d'air filtré ou calciné, et qu'on maintienne une température convenable, on constate, au bout de peu de jours, la formation de nitrates. A ce moment, en examinant le liquide au microscope, on y voit, à côté de rares infusoires, d'abondants corpuscules paraissant légèrement allongés, de dimensions très-faibles, offrant une grande analogie d'aspect avec les organismes que M. Pasteur a trouvés dans les eaux, auxquels il a donné le nom de *corpuscules brillants* et qu'il regarde comme les germes de bactéries.

En se servant de ces liquides en voie de nitrification pour ensemencer d'autres milieux stériles et observant les précautions nécessaires pour obtenir les cultures pures, on arrive à des liquides dans lesquels se produisent des nitrates, sans qu'on puisse y découvrir d'autre organisme que le corpuscule punctiforme dont nous venons de parler, et qui deviennent, à leur tour, aptes à l'ensemencement. Il nous paraît hors de doute que c'est à cet organisme qu'il faut attribuer l'oxydation de l'azote. Nous le regardons comme le *ferment nitrique*.

En l'examinant dans les différents milieux dans lesquels il se développe, on le voit toujours avec des dimensions très-faibles, mais qui varient avec la nature du milieu; en général, il apparaît plus gros dans les milieux riches en matières organiques.

Il se multiplie dans les liquides appropriés, mais avec lenteur, ce qui fait que la nitrification est peu active au début d'un ensemencement et augmente ensuite progressivement. Il paraît se multiplier par bourgeonnement; on le voit fréquemment sous la forme de globules accolés deux par deux : il offre alors quelque analogie avec la levûre acétique. En le plaçant dans des conditions variées, nous n'avons pas réussi à lui faire subir une transformation. En changeant la composition du milieu, en favorisant, modérant ou sup-

primant l'accès de l'oxygène, nous l'avons toujours retrouvé avec le même aspect, offrant la forme de corpuscules arrondis ou légèrement allongés, isolés ou réunis deux par deux. On le confondra facilement, par l'observation au microscope, avec d'autres organismes du même ordre; mais sa fonction saillante et caractéristique, la formation des composés oxygénés de l'azote, permettra toujours de le reconnaître.

Le ferment nitrique n'est pas doué de la résistance qu'on rencontre chez quelques-uns de ses congénères. Une température de 100 degrés, maintenue pendant dix minutes, tue infailliblement; il suffit même d'une température moins élevée (90 degrés) pour arrêter son action.

Il ne paraît pas résister à la privation d'oxygène prolongée trop longtemps, tout au moins dans les milieux liquides.

La dessiccation, même opérée à la température ordinaire, lui est défavorable. Du terreau, siége d'une nitrification énergique, peut devenir complétement stérile après s'être desséché par l'exposition à l'air, et cette stérilité peut persister même lorsqu'on provoque les conditions les plus avantageuses de la nitrification.

Lorsque les milieux sont riches en matières organiques, ce ferment a pour principaux ennemis les *mucor*, dont le développement arrête la formation du salpêtre; mais il reprend généralement sa fonction lorsque le champignon a épuisé son action et dépérit.

Le ferment nitrique est très-répandu; la terre végétale est le milieu qui lui est le plus favorable; c'est aussi là qu'il accomplit ses plus importantes fonctions. Il est rare de trouver une particule de terre arable qui soit impropre à l'ensemencement.

Les eaux d'égoût, et, en général, les eaux contenant des matières organiques sont riches en ferment nitrique; nous avons montré que, dans ces milieux liquides, il est capable de jouer son rôle et qu'il concourt ainsi à leur purification.

Il existe dans les eaux courantes, mais pas toujours en grand nombre; il paraît s'attacher de préférence à la surface des corps solides, et on le trouve abondamment dans la vase du fond.

Nous ne l'avons pas trouvé normalement dans l'air. En effet, nous n'avons jamais obtenu l'ensemencement de ballons stériles en y laissant rentrer l'air ordinaire, ni en y introduisant la poussière retirée de plusieurs mètres cubes d'air ou celle déposée à la surface d'objets placés au-dessus du sol ou retirée des eaux pluviales.

L'absence du ferment nitrique vivant, dans l'atmosphère, s'explique peut-être par sa résistance limitée à la dessiccation.

Nous insisterons prochainement sur les conditions de son développement et de son activité. »

— Observations sur les pontes du phylloxera ailé en Languedoc. Note de M. Valérie Mayet, présentée par M. Blanchard.

— M. A. Ledieu prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de géographie et navigation.

— Sur les formes quadratiques; par M. H. Poincaré.

— Détermination des courbes et des surfaces satisfaisant à des conditions de contact double. Note de M. G. Zeuthen, présentée par M. Chasles.

— Sur un nouveau mode de séparation du nickel et du cobalt. Note de M. Ph. Dirvelle Nous publierons ce procédé à part dans un prochain numéro.

— Constitution de l'éthylène dibromé. Note de M. E. Demole, présentée par M. Friedel.

— Nouvelle méthode pour analyser avec précision les potasses du commerce. Note de MM. B. Corenwinder et G. Contamine, présentée par M. Peligot. — « ..... Pour éviter les irrégularités que présentent les résultats fournis par les méthodes actuellement usitées, nous procédons comme il suit à l'analyse de la potasse contenue dans une solution quelconque.

Ayant prélevé dans la solution une prise d'essai convenable, nous y versons un léger excès d'acide chlorhydrique; puis, sans nous préoccuper de l'acide sulfurique, de la silice, de l'acide phosphorique que cette prise d'essai peut contenir, nous l'évaporons au bain-marie, après y avoir ajouté une quantité suffisante de bichlorure de platine.

Le chloroplatinate de potasse étant obtenu, nous le mettons en digestion avec de l'alcool à 95 degrés, mélangé d'éther, et nous le lavons comme d'habitude avec le même liquide. Cette opération achevée, nous versons sur le filtre, à l'aide d'une pipette, de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le chloroplatinate de potasse soit entièrement dissous, et nous recueillons le liquide filtré.

D'autre part, nous faisons chauffer de l'eau contenant du formiate de soude, et, lorsqu'elle est en ébullition, nous y versons, avec précaution et peu à peu, la solution précédente de chloroplatinate de potasse. En peu d'instants, le liquide se décolore et le platine se précipite nettement en une poudre noire, qu'il suffit de laver, sécher, chauffer au rouge et peser, pour connaître avec exactitude la quantité de potasse contenue dans la solution et conséquemment dans la potasse brute ou raffinée dont on fait l'analyse.

Cette méthode est rapide et très-exacte. Elle affranchit l'opérateur de l'obligation de séparer, au préalable, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la silice, qui forment avec la soude des combinaisons insolubles dans l'alcool. Celles-ci altéreraient nécessairement la pureté du chloroplatinate de potasse.

Nous avons eu l'occasion de constater maintes fois que la méthode que nous proposons est surtout avantageuse lorsqu'on veut doser la potasse dans un mélange complexe, un engrais, par exemple. »

— Sur les altérations de l'épiderme, dans les affections de la peau ou des muqueuses qui tendent à la formation de vésicules, de pustules ou de productions pseudo-membraneuses. Note de M. H. Leloir, présentée par M. Vulpian.

— Observations sur les glandes salivaires de l'échidné; par M. H. Viallanes.

**Séance du 1^er^ décembre**. — Observations à propos de la dernière Note de M. Trécul, relative à la chlorophylle; par M. Chevreul. — Je rappellerai trois beaux résultats obtenus par M. Cloëz, sur la décomposition du gaz acide carbonique par les feuilles de l'*Amaranthus tricolor*, insérés dans les *Comptes-rendus* (t. LVII, p. 834, année 1863).

M. Cloëz dit qu'il n'a jamais vu de plante dont les feuilles fussent dépourvues de chlorophylle.

En découpant les feuilles de l'*Amaranthus tricolor*, de manière à les réduire en *parties d'un blanc jaunâtre*, en *parties rouges* et en *parties vertes*, qu'il a mises séparément dans de l'eau chargée de gaz acide carbonique que contenaient trois petites cloches exposées au soleil, les parties vertes seules ont donné du gaz oxygène.

De plus, en faisant sécher les feuilles vertes à l'ombre, et la chlorophylle, en tant que matière verte, ne paraissant pas altérée, il a constaté que ces feuilles ne décomposaient plus le gaz acide carbonique.

M. Cloëz en a conclu que la chlorophyile doit être contenue dans un organisme vivant pour réduire l'acide carbonique en gaz oxygène sous l'influence des rayons du soleil.

Ces faits ainsi formulés, je demande le rôle que joue la chlorophylle.

Fait-elle partie constituante de l'organe, ou s'y trouve-t-elle accessoirement, ou, en d'autres termes, sans activité organique?

Telle est la question que j'adresse à tous les savants qui s'occupent de la chlorophylle. »

— Sur quelques propriétés des glucoses; par M. Eugène Peligot. — « Je me propose d'entretenir l'Académie de quelques expériences que j'ai faites sur les produits qui résultent de l'action des alcalis sur les glucoses. On sait que cette action fournit l'un des caractères qui distinguent le mieux ces corps d'avec le sucre ordinaire, la saccharose : celle-ci se combine intégralement avec les bases et donne des sucrates de chaux, de baryte, de plomb, etc., dont il est facile de la retirer. Dans les mêmes conditions, les glucoses subissent des modifications profondes; elles donnent naissance à deux acides : l'acide glucique, dont la composition ne diffère de celle des glucoses que par l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et l'acide mélassique, qui colore fortement les liqueurs et qui offre quelques-uns des caractères des composés ulmiques. J'ai fait connaître ces produits et j'en ai ébauché les principaux caractères dans le travail sur *la nature et les propriétés chimiques des sucres*, que je soumettais en 1838 au jugement de l'Académie; je viens aujourd'hui ajouter à cette étude quelques faits nouveaux.

La glucose provenant de la saccharification de l'amidon, ainsi que le sucre interverti par les acides, se combine avec la chaux, en donnant naissance à des composés éphémères qui se transforment rapidement en d'autres produits; la chaux éteinte se dissout en grande quantité dans de l'eau tenant en dissolution 15 à 20 pour 100 de glucose : la liqueur est d'abord très-fortement alcaline; mais cette alcalinité s'affaiblit journellement, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en titrant de temps à autre cette liqueur avec l'acide des essais alcalimétriques. La dissolution prend une coloration brune de plus en plus foncée; il s'y dépose à la longue une substance d'un jaune chamois, ayant parfois un aspect cristallin; ce même précipité, plus fortement coloré, se produit immédiatement sous l'influence de la chaleur. A la température de l'ébullition, il devient très-abondant; la liqueur filtrée perd son alcalinité; elle devient sensiblement neutre au papier de tournesol.

Dans ces conditions, la glucose donne naissance au glucate de chaux, dont une partie reste dissoute et peut être séparée par le sous-acétate de plomb, tandis que l'autre partie se précipite à l'état de glucate tribasique, peu soluble dans l'eau et coloré en brun par une certaine quantité d'acide mélassique qui s'est formé en même temps. Mais ces produits ne sont pas les seuls qui résultent de l'action des alcalis sur la glucose : il se fait, en même temps, une substance complémentaire dont la formation me semble jeter quelque lumière sur la constitution des matières sucrées et peut-être aussi sur quelques points concernant l'analyse, aujourd'hui si importante, des sucres commerciaux.

Cette substance, dont la production m'avait échappé, comme elle a échappé aux chimistes qui, depuis quarante ans, se sont occupés des glucoses et des saccharoses, est assez difficile à dégager des produits qui l'accompagnent; j'estime même qu'elle resterait encore à découvrir si le hasard ne m'était pas venu en aide. M'étant proposé, il y a quelques années, de reprendre l'étude un peu délaissée de l'acide glucique, j'ai trouvé, dans une sorte de mélasse provenant de sa préparation, des prismes parfaitement nets, que j'ai considérés d'abord comme étant formés par cet acide, lequel, comme on sait, n'a pas encore été obtenu sous cet état. La prédilection que j'ai toujours eue pour les corps qui cristallisent m'a conduit à faire de nombreuses tentatives dans le but de reproduire ces cristaux, que j'obtiens aujourd'hui par plusieurs procédés d'une exécution simple et facile.

Cette substance se présente sous la forme de magnifiques cristaux qui, d'après l'examen qu'a bien voulu en faire notre savant confrère M. des Cloizeaux, dérivent du prisme droit rhomboïdal. Sa composition est fort remarquable; c'est la composition du sucre ordinaire, de la saccharose; elle est, par conséquent, représentée par la formule :

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Mais cette matière n'est pas du sucre. En présence de la levûre de bière, elle ne fermente pas; sa saveur n'est nullement sucrée; elle est presque nulle, avec un arrière-goût d'amertume qui rappelle celui du sel de Glauber. Ainsi, le problème tant cherché de la transformation de la glucose en sucre ordinaire n'est pas résolu; ce n'est encore qu'un isomère. Je donne à ce corps le nom de *saccharine*.

On sait qu'il existe déjà plusieurs substances dont la composition est la même que celle du sucre ordinaire : tels sont le sucre de lait, la mélitose et la tréhalose de M. Berthelot; mais ces produits renferment de l'eau de cristallisation. De plus, leur origine et l'ensemble de leurs caractères ne permettent pas de les confondre avec la saccharine.

Cette substance est assez peu soluble dans l'eau froide; 100 parties d'eau en dissolvent environ 13 parties à 15 degrés; elle se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante; elle est douée d'une stabilité bien inattendue; elle est, en grande partie, volatile; l'acide azotique agit peu sur elle. Traitée par cet acide marquant 36 degrés au pèse-acide de Baumé, elle se retrouve en presque totalité dans le liquide qu'on a soumis à l'évaporation; l'acide sulfurique concentré la dissout à chaud sans paraître l'altérer sensiblement. Enfin, la liqueur tartro-alcaline de cuivre n'est réduite par ce corps qu'à l'aide d'une ébullition prolongée.

Je n'ai pas encore déterminé son action sur la lumière polarisée, n'ayant eu à ma disposition que des quantités assez faibles de matière. C'est là pourtant un caractère fort es-

sentiel à connaître, la saccharine pouvant se rencontrer dans quelques-uns des produits de l'industrie sucrière, notamment dans ceux obtenus par les procédés d'osmose qu'on doit à M. Dubrunfaut.

La préparation de ce corps se fait de la manière suivante :

Dans une dissolution de glucose et de chaux, qu'on a fait bouillir et que l'on a soumise à la filtration (pour séparer le précipité jaune brun dont il a été question ci-dessus), on ajoute la quantité d'acide oxalique nécessaire pour précipiter la chaux à l'état d'oxalate calcaire. En filtrant pour séparer ce dernier corps et en évaporant à consistance sirupeuse, on obtient, au bout d'un temps plus ou moins long, un magma cristallin qu'on reçoit sur un filtre; celui-ci retient la matière solide empâtée dans une sorte de mélasse qu'on fait absorber par du papier non collé. Lorsqu'on a sous la main des eaux-mères fournies par des cristallisations antérieures, on abrège beaucoup le temps nécessaire pour la préparation de la saccharine. Les cristaux, obtenus à l'état brut, sont redissous dans l'eau chaude, et la liqueur jaunâtre qui les renferme est décolorée par une petite quantité de noir animal. Par évaporation spontanée, cette dissolution donne des prismes très-volumineux de saccharine. Je ne connais pas de substance qui cristallise plus facilement lorsqu'elle a été amenée à un état convenable de pureté.

On peut encore préparer la saccharine en dialysant la dissolution dont je viens d'indiquer la préparation ; le produit cristallisable passe dans l'eau que l'on a introduite dans le vase inférieur.

Enfin, lorsqu'on ajoute du sous-acétate de plomb à une dissolution neutre de glucate de chaux et de saccharine, on obtient un précipité de glucate de plomb tribasique; dans la liqueur filtrée, dont on a séparé ce corps, l'acétate de plomb ammoniacal fournit un nouveau dépôt qui consiste en une combinaison basique d'oxyde de plomb et de saccharine. Ce dépôt est décomposé par l'acide sulfhydrique ou par l'acide sulfurique; la liqueur qu'on obtient fournit des cristaux de saccharine.

Il est facile de se rendre compte des conditions dans lesquelles la saccharine se produit; l'opinion, généralement admise aujourd'hui, que les matières sucrées doivent être considérées comme étant des alcools polyatomiques, ne me paraît pas confirmée par la production de ce nouveau corps. L'action de la chaux sur la glucose serait un simple phénomène de déshydratation, l'acide glucique et la saccharine ne différant de la glucose que par l'élimination d'un certain nombre d'équivalents d'eau. A mon avis, il s'agit d'une véritable saponification, analogue à celle que subit un corps gras neutre, lorsque, conformément aux mémorables travaux de M. Chevreul, il donne naissance à un savon et à de la glycérine. Une étude plus complète des propriétés de la saccharine nous apprendra si cette substance ne doit pas être elle-même rangée dans la classe si nombreuse des produits alcooliques. »

— Note sur la forme cristalline et les propriétés optiques de la saccharine; par M. Des-Cloizeaux. — « Le nouveau corps hydrocarboné, dont notre savant confrère M. Peligot vient de communiquer la composition à l'Académie, forme de cristaux blancs, éclatants, plus ou moins transparents. Ces cristaux offrent l'apparence d'un prisme rhomboïdal droit, dont les angles solides latéraux sont remplacés par des faces très-développées, formant deux dômes (biseaux) superposés, tandis que ses angles solides antérieur et postérieur restent inaltérés ou, le plus souvent, portent chacun une petite troncature rhombe.

L'angle du prisme primitif est de 111°.27′ environ, et un côté de sa base est à la hauteur $b : h :: 1000 : 612{,}545$, » etc., etc.

— Questions relatives au phylloxera, adressées à M. P. Thenard par M. Fremy, et réponse de M. P. Thenard à M. Fremy. — La demande et la réponse occupent huit pages du *Compte-rendu* et n'apprendront rien de nouveau à nos lecteurs, sinon que le sulfure de carbone bien employé (il n'a pas été question des sulfo-carbonates, M. Mouillefert en faisant sa spécialité) réussit très-bien et est, à l'heure qu'il est, le seul espoir des vignerons.

Citons à ce propos les passages suivants de M. Paul Thenard à la quatrième question de M. Fremy.

« M. Fremy. — 4° M. Thenard peut-il me faire connaître des localités dans lesquelles

l'invasion du phylloxera aurait été arrêtée par l'emploi du sulfure de carbone? Je voudrais surtout qu'on pût me montrer des vignes préservées du phylloxera, *depuis un certain temps*, par le sulfure de carbone, tandis que celles qui les entourent et qui n'ont pas été traitées de la même façon se trouvent absolument perdues.

Un pareil résultat, s'il existe, est d'une grande importance; mais cependant il ne faudrait l'accepter encore qu'avec une certaine réserve, car je connais des vignes qui n'ont subi aucun traitement préservateur, et qui, se trouvant dans une région phylloxérée, n'ont pas complètement été atteintes : les inventeurs n'ont pas toujours tenu un compte suffisant de ce fait incontestable.

M. Thenard. — La Compagnie P.-L.-M. publie chaque année, par les soins de M. Marion, une brochure où elle donne les noms, l'importance, l'état antérieur des vignobles traités avec sa coopération, les résultats sont également rapportés et discutés. Enfin, la brochure se termine par des tableaux sur lesquels sont inscrits le détail des ventes, les noms des clients et l'importance de leurs acquisitions. Le contrôle est donc facile, car il se fait de lui-même.

Si notre mémoire est bonne, la quantité de sulfure débité a été de 1.700 kilogrammes la première année, 20.000 kilogrammes la seconde, 100.000 kilogrammes la troisième, 240.000 kilogrammes la quatrième, et l'exercice actuel a dû se clore par 450.000 kilogrammes.

Plus que des paroles, ces chiffres sont éloquents, mais ils le deviennent davantage si l'on ajoute que nombre des mêmes noms figurent depuis quatre ans sur ces mêmes listes. L'an prochain, le nôtre y sera inscrit pour 10.000 à 11.000 kilogrammes.

Mais répondons plus explicitement. Nous avons pour maître vigneron un brave paysan, défiant, têtu, depuis quarante-cinq ans devoué à notre famille autant qu'à *son* domaine, par conséquent difficile à convaincre. Aussi, quoique depuis longtemps en intimité avec le phylloxera, auquel il a fait de nombreuses visites, que celui-ci va malheureusement lui rendre, l'avons-nous obligé, en compagnie de M. Lieutaud, premier moniteur du P.-L.-M., à aller *de visu* constater les succès obtenus. Courcelles, près Villers-Morgon, fut la première étape. Qu'on imagine l'étonnement d'Antoine quand, au lieu du beau vignoble que six ans auparavant il avait parcouru, il ne vit que quelques îlots de vignes, très-prospères il est vrai, et répandus au milieu de vastes champs de trèfle et de luzerne. A l'Hermitage, chez M. Thiollière, l'inspecteur général des ponts et chaussées, c'est même chose. A la Voulte, près Valence, c'est peut-être plus beau encore : « *On dirait*, nous écrivait-il, *qu'on s'est plu à surcharger les ceps de grappes de raisin, qu'à plaisir on y aurait accrochées.* » Puis, faisant parler M. de Prieux, il ajoute : « *Répétez bien à M. Thenard qu'il lui en coûtera plusieurs récoltes et beaucoup de dépenses s'il ne persévère pas dans son intention de traiter immédiatement* ».

Maître Antoine est revenu convaincu, et, de nous deux, c'est lui qui, aujourd'hui, insiste le plus.

— Démonstration, au moyen des fonctions elliptiques, d'un théorème dans la théorie de la libration de la lune; par M. Hugo Gyldèn.

— Notice sur la mesure des quantités d'électricité; par M. G.-A. Hirn.

— Des mouvements périodiques du sol accusés par des niveaux à bulle d'air. Note de M. Ph. Plantamour.

— Établissement de stations scientifiques et hospitalières dans l'Afrique équatoriale; par M. de Lesseps.

— Jonction astronomique de l'Algérie avec l'Espagne, opération internationale exécutée sous la direction de MM. le général Ibaüez et le commandant Perrier. Note de M. Perrier.

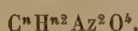
— M. Edm. Lamarre adresse, de Cherbourg, la description d'un phénomène électrique observé par lui, le 20 novembre, pendant une chute de neige.

— Détermination des courbes et des surfaces de deux systèmes qui ont entre elles des contacts doubles ou stationnaires; par M. H.-G. Zeuthen.

— Sur des séries relatives à la théorie des nombres, par M. Lipschitz.

— Sur un frein dynamométrique se réglant automatiquement ; par M. CARPENTIER.

— Sur la constitution de la corne de cerf, par M. BLEUNARD. — La corne de cerf est un homologue inférieur de l'albumine coagulée de l'œuf. Car, en ne considérant que les résidus fixes, ceux-ci rentrent dans la formule générale :



$$C^{n}H^{n2}Az^{2}O^{4},$$

avec $n = 9$ pour l'albumine et $n = 7.5$ pour la corne de cerf.

1° La corne de cerf est plus hydratée que l'albumine, car, pour se transformer en matières amidées, elle exige proportionnellement moins d'eau que l'albumine.

3° Enfin, nous retrouvons les deux relations signalées par M. Schützenberger ; chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspond sensiblement à 2 molécules d'ammoniaque, et les acides acétique et oxalique sont sensiblement aussi en quantités équivalentes.

— Dosage du chlore dans différentes graines et plantes fourragères. Note de M. R. NOTTE, présentée par M. BOUSSINGAULT. — On sait que les végétaux contiennent, parmi leurs matières minérales, une certaine quantité de chlore, généralement à l'état de chlorure de potassium. Le chlore est indispensable à l'alimentation : on le trouve dans le suc gastrique sous la forme d'acide chlorhydrique libre et il joue un rôle important dans les phénsmènes de digestion. Depuis bien longtemps déjà, on avait remarqué les bons effets d'une petite quantité de sel ajoutée à la ration du bétail. Un intérêt considérable s'attache donc à établir la présence des chlorures dans les aliments, et il nous a semblé intéressant de faire une série de dosages de chlore dans des produits végétaux entrant dans l'alimentation de l'homme et des animaux de la ferme. Des recherches de cette nature avaient déjà été entreprises par divers savants : la conclusion a été que les fourrages proprement dits : foins, pailles, fanes, tubercules, contenaient des proportions notables de chlorures et que les grains en contenaient très-peu et souvent aucunetrace. Pour opérer ces dosages, on avait toujours eu recours à l'incinération directe, etc'est dans les cendres obtenues qu'on recherchait le chlore.

Nous avons commencé par suivre cette méthode ; les résultats que nous avons trouvés ne s'éloignent pas de ceux obtenus antérieurement. Ainsi le maïs est une des graines dans lesquelles on ne trouve généralement pas de chlore. Cependant, on sait que les animaux, les granivores surtout, peuvent se nourrir exclusivement avec cette graine. Il y aurait donc là une anomalie et l'on pourrait être conduit à admettre que certains animaux n'ont pas besoin d'acide chlorhydrique pour opérer la digestion des matières albuminoïdes.

Nous avons voulu examiner s'il en était réellement ainsi, et, dans ce but, nous avons dosé le chlore avec des précautions que l'on n'avait pas prises jusqu'ici. Frappé de ce fait que les graines donnent des cendres acides par suite de la présence de phosphates acides, tandis que les tiges et les tubercules donnent des cendres généralement alcalines, on a été amené à rechercher si, pendant l'incinération, l'acide phosphorique constituant des phosphates acides n'était pas une cause d'élimination du chlore. L'expérience a confirmé ces prévisions : si, par exemple, on dose comparativement le chlore dans un même foin, incinéré comme d'habitude et incinéré après avoir été arrosé d'une dissolution d'acide phosphorique suffisante pour transformer ses cendres en cendres acides, on obtient pour 100 de foin les chiffres suivants :

| | Chlore. |
|---|---|
| Foin dont les cendres étaient acides............ | 0gr.20 |
| Foin incinéré normalement...................... | 0gr.41 |

Ce résultat est frappant et fait penser qu'un phénomène analogue doit se produire dans les graines dont les cendres sont acides. On fut ainsi conduit à neutraliser, avant l'incinération, les phosphates acides que contiennent les graines. Dans ce but, on a ajouté, à la matière moulue, une quantité suffisante de carbonate de soude exempt de chlorures et

préalablement dissous dans l'eau. Après la dessiccation on a procédé à l'incinération. En opérant de cette manière pour diverses graines, on a obtenu les chiffres suivants :

| Noms des graines. | Chlorure contenu par 100 grammes — Incinéré sans NaO.CO.2. | Incinéré avec NaO.CO2. |
|---|---|---|
| Avoine | 0gr.016 | 0gr.0605 |
| Blé | 0.007 | 0.0630 |
| Féveroles | 0.0345 | 0.0455 |
| Maïs | 0.000 | 0.037 |
| Orge | 0.0135 | 0.0395 |
| Sarrasin | 0.021 | 0.026 |
| Seigle | 0.006 | 0.054 |
| Son | 0.000 | 0.080 |

On voit par là que les anciens résultats, qui eussent eu conduire à des appréciations erronées sur le rôle des chlorures dans l'alimentation, sont à rejeter. et qu'il convient de regarder les chlorures comme faisant partie de toute alimentation végétale.

— De la contraction rythmique des muscles sous l'influence de l'acide salicylique. Note de M. Ch. Livon, présentée par M. Robin.

— Du mode de distribution des phosphates dans les muscles et les tendons, Note de M. Joly, présentée par M. Robin.

— Influence des diverses couleurs sur le développement et la respiration des infusoires. Note de M. E. Serrano Fatigati.

« ... J'ai employé des solutions de fuchsine, de bleu de Lyon, de violettes de Parme et de nitrate de nickel, pour soumettre des infusoires à l'influence de couleurs à peu près monochromatiques.

.... Voici les résultats auxquels je suis parvenu :

1° La lumière violette active le développement des organismes intérieurs.

2° La couleur verte le retarde.

3° Quand de petits amas de ces organismes ont été transportés dans l'eau distillée, la lumière violette les fait s'éteindre plus vite que toutes les autres lumières.

4° La production de l'acide carbonique est toujours plus grande dans la lumière violette que dans les autres, et plus petite dans la lumière verte.

5° L'ensemble de ces faits montre que la respiration des infusoires est plus active dans la couleur violette que dans la couleur blanche, et moins active dans le vert que dans cette dernière.

**Séance du 8 décembre.** — Sur les satellites de Mars; par M. F. Tisserand.

— Remarques sur les saccharoses; par M. Berthelot. — « J'ai vu avec un très-vif intérêt la belle substance découverte par notre confrère M. Peligot, dans la réaction de la chaux sur le glucose. Les réactions générales et la forme cristalline de cette substance présentent avec celles du tréhalose des ressemblances dignes d'être signalées.

Non-seulement les deux principes cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal droit, mais l'angle fondamental de la saccharine, $mm_1 = 111°.16$, mesuré par M. des Cloizeaux, est le même que l'angle fondamental du tréhalose, $MM_1 = 111°.31$, d'après mes anciennes mesures. Le rapport même des axes correspondants est très-sensiblement 7 : 4. (Le tréhalose est d'ailleurs hydraté et la saccharine anhydre). Ces rapprochements traduisent-ils réellement l'analogie de fonction chimique des deux matières, conformément aux anciennes idées de Laurent sur l'hémimorphisme? ou bien résultent-ils de quelque limite théorique dans le nombre des formes cristallines possibles? ou bien sont-ils purement fortuits? C'est ce que je ne prétends pas décider.

Le tréhalose se rapproche encore de la saccharine parce qu'il est plus stable que les autres saccharoses. Il résiste à une température de 200 degrés, et l'acide sulfurique étendu ne le change en glucose, même à 100 degrés, qu'au bout de plusieurs heures. Cependant

il n'atteint pas la stabilité de la saccharine, qui est volatile et résiste à l'acide concentré (Peligot).

Ces degrés inégaux de résistance des saccharoses à l'action modificatrice de l'acide sulfurique méritent d'être rappelés. En effet, si le sucre de canne et le mélitose sont modifiés presque instantanément à chaud par cet acide, il n'en est de même ni du mélézitose, ni du tréhalose, ni du sucre de lait. »

— Relation entre la chaleur de dissolution et la chaleur de dilution dans les dissolvants complexes; par M. Berthelot.

— Sur le protochlorure de cuivre; par M. Berthelot.

— Réponse aux questions concernant la chlorophylle, contenues dans la dernière Note de M. Chevreul; par M. A. Trécul.

— Carte agronomique de Seine-et-Marne; par M. Delesse.

— Expériences sur les ajutages divergents, divisés en plusieurs parties par des lames. Note de M. A. de Caligny.

— M. E. Decaisne donne lecture d'une Note intitulée : *De l'instantanéité de la mort par la décapitation.* (Commissaires : MM. Robin, Bouley.)

— Sur une fonction de direction dans le vol des insectes; par M. Jousset de Bellesme.

— Expérience relative au transport des phylloxeras par le vent; par M. Faucon.

— Sur la visibilité directe du réseau photosphérique du soleil; par M. de Dom Lamey.

— Sur des séries relatives à la théorie des nombres; par M. Lipschitz.

— Anneaux colorés produits à la surface du mercure. Note de M. Adrien Guébhard, présentée par M. Wurtz.

— Réponse à M. Trécul et à M. Chevreul relativement à la chlorophylle cristallisée; par M. Armand Gautier.

— De l'influence du phosphore sur l'excrétion urinaire; par M. P. Cazeneuve. — « Une série d'expériences entreprises sur le chien et sur le chat me conduisent à affirmer que le phosphore, donné à doses toxiques, provoque l'augmentation de l'urée, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, de l'azote total et du fer.

— Sur les pyrénomycètes inférieurs de la Nouvelle-Calédonie. Note de M. L. Crié, présentée par M. P. Duchartre.

— Sur la circulation générale de l'atmosphère, à la surface du globe; par M. L. Brault.

— Sur un verglas observé, le 4 décembre 1879, à Angers. Note de M. Decharme. — Un verglas pareil à celui du 22 janvier dernier vient de se produire à Angers et dans les environs durant la journée du 4 de ce mois.

— M. L. Godefroy adresse, de la chapelle Saint-Mesmin (Loiret), une Note donnant, sur ce même verglas, des renseignements semblables.

— Sur la fermentation alcoolique; Réponse à M. Berthelot; par M. D. Cochin. — « Dans l'extrait de levûre préparé comme M. Berthelot l'indique, c'est-à-dire après fermentation accomplie, le ferment alcoolique peut ne point se trouver, puisqu'il peut se consommer au fur et à mesure de sa production. Cet extrait, d'ailleurs, ne provient pas d'une levûre en voie de multiplication et de bourgeonnement. Au contraire, l'extrait que j'emploie est fourni par une levûre qui se développe sans produire de fermentation, et cette circonstance me paraît suffire à établir la nouveauté de l'expérience. En outre, la filtration a été opérée avec des précautions spéciales, tandis que le liquide de M. Berthelot, essentiellement altérable, se remplit, en moins de vingt-quatre heures, aux températures favorables à la fermentation, d'organismes microscopiques divers, et l'expérience peut être interrompue avant d'être concluante.

Filtré à l'aide du vide à travers un filtre de terre cuite, comme cela se pratique journellement au laboratoire de M. Pasteur, le liquide de culture qui m'a servi peut supporter, à l'étuve, un séjour d'une durée quelconque, sans jamais s'altérer. Ce liquide pur, enfin, étant mêlé à une solution de sucre de canne, on constate, au bout de quelques jours, l'inversion du sucre et l'absence complète de l'alcool.

N'était-il pas permis d'espérer que les conditions spéciales où *le ferment alcoolique est sécrété suivant une proportion plus grande qu'il n'est consommé* seraient réalisées quand la

levûre se développerait sans provoquer de fermentation? Et la présence du ferment soluble inversif n'autorisait-elle pas à présumer que les cellules de levûre auraient sécrété aussi le ferment alcoolique?

« Assurément, comme le dit M. Berthelot, les ferments digestifs sont sécrétés principalement en présence des aliments qui sont destinés à digérer. » Mais la sécrétion est continue, quoique inégalement abondante. Dans une expérience connue, M. Blondlot, ayant fait à un chien une fistule à l'estomac, a vu couler le suc gastrique, même chez l'animal à jeun ; la sécrétion redoublait et devenait très-abondante, dès qu'on présentait un aliment à l'animal, sans même le lui laisser toucher. Si donc le ferment alcoolique doit apparaître en plus grande abondance en présence du sucre, rien n'empêche de penser qu'il doit se produire en quantité sensible dans un liquide non sucré.

En terminant la défense de ce travail de début, je remercie M. Berthelot de l'attention qu'il lui a accordée. Les critiques d'un tel maître ne sauraient apporter qu'honneur et profit à celui qui en est l'objet. »

---

# NOUVELLE DISCUSSION A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

## SUR LA BACTÉRIDIE ET LES GERMES (1)

### Étiologie du charbon (2).

M. Colin. — On n'a pas jugé la question de l'étiologie du charbon.

Il faut, pour la résoudre, autre chose que des conjectures. Elle est pendante comme avant la mission de l'auteur de la lettre (M. Toussaint). Je m'en console, puisque cela me laisse le temps de suivre les expériences de mon programme.

Déjà je pourrais en citer quelques-unes.

J'ai recueilli, lors d'une excursion dans la Beauce, des échantillons de terre, de terreau, de fumier, d'herbes et de céréales dans les champs où les troupeaux contractent le sang de rate, et recueilli également des eaux dans les fossés où s'abreuvent ces troupeaux. J'ai lavé, lessivé à froid la terre et les engrais; traité par infusion les plantes et les chaumes qu'on peut supposer chargés d'agents virulents; puis injecté les eaux de lavage et celles des fossés, à la dose de 2, 3, 4 centimètres cubes, dans le tissu cellulaire de plusieurs lapins. Jusqu'ici, rien ne m'a indiqué, dans le sol, ni dans l'aliment ou la boisson, la présence de la bactéridie incriminée, de ses germes ou d'un agent virulent quelconque. Ces cultures dans l'organisme même, sur le terrain le plus favorable, sont demeurées stériles. Si j'avais l'habileté nécessaire pour produire la bactéridie par kilogramme, je réussirais probablement à la faire sortir de la terre et des substances où elle a, dit-on, sûrement des germes.

Voici, d'ailleurs, un autre fait peu favorable à l'hypothèse de la présence, dans le sol, de la bactéridie, d'un germe ou de tout autre agent virulent. Il m'a vivement frappé, surtout lors de mon dernier voyage à Chartres. Laissez-moi vous l'exposer.

Il y a, près de Chartres, un très-bel et très-grand établissement d'équarrissage, où sont amenés les cadavres des animaux morts du charbon dans un rayon très-étendu. C'est certainement, eu égard au nombre des animaux à charbon qui y sont ouverts et convertis en engrais ou en produits industriels, le plus vaste réceptacle à bactéridies qu'on ait en France. Dans cet établissement, qui a pour annexe une ferme, se trouvent plusieurs bâtiments à destinations diverses et s'ouvrant sur une cour commune. L'un sert à loger les chevaux; l'autre héberge une série de vaches laitières, avec leurs produits; un troisième, les porcs et les volailles; un quatrième, qui est remise ouverte à tous les vents, abrite un

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 436, p. 371, avril 1878, et livr. 445, p. 30, janvier 1879.

(2) Séance du 14 octobre 1879.

troupeau de moutons, tous animaux aptes à contracter les maladies charbonneuses. Presque au milieu de ces habitations, sur la cour commune, dans le principal corps de bâtiments, est le local où s'entassent, sont dépouillés, ouverts et mis en pièces les cadavres virulents. Le sang en inonde le pavé et vient chaque jour, avec les eaux de lavage, s'accumuler dans une vaste fosse qu'on pourrait appeler un petit étang. Là aussi s'étalent les entrailles, les matières gastro-intestinales, les rates, les foies, que les équarrisseurs piétinent sans précaution, avant de les disperser sur un énorme fumier voisin des moutons et destiné à engraisser les dépendances de la ferme. Autour de la remise aux cadavres, sont les hangars ouverts où se conservent, pour l'hiver, les provisions de paille et de fourrage. Enfin, dans le périmètre des bâtiments, sur deux carrés aboutissant à la route, sont le jardin fruitier, le potager, avec grandes planches d'asperges, la prairie artificielle, le champ de betteraves, les pois destinés à l'entretien du personnel et des animaux de la ferme. Ce vaste terrain, à végétation luxuriante, est tout imprégné de débris charbonneux. Le fumier y est mis en telle abondance, qu'il se voit encore en touffes à la surface et adhérent aux racines des plantes; le purin de ce fumier, chargé de débris cadavériques, les eaux de la vaste fosse à matières animales l'arrosent fréquemment. En été, les mouches qualifiées d'insectes inoculateurs du charbon se portent, par légions, des cadavres sur les animaux vivants, ou réciproquement; de plus, par moments, des tourbillons de poussière, inévitablement chargés de germes, si germes il y a, semblent devoir achever la contamination des plantes, des fourrages et de tout ce qui touche aux hôtes de la ferme.

Eh bien, qu'arrive-t-il dans ce foyer saturé d'éléments charbonneux, par le sol, les aliments, les eaux, l'air? Rien de ce que fait craindre la théorie des germes se conservant et se multipliant à l'extérieur.

Les chevaux qui transportent tous les jours les cadavres à des distances de plusieurs lieues; les vaches, les moutons, alimentés exclusivement de fourrages et de racines que font pousser les engrais chargés de débris cadavériques; les moutons, surtout, qui parquent nuit et jour, pendant la belle saison, sur le sol souillé de tant de façons; les oiseaux de basse-cour, qui se repaissent de tant d'impuretés.....; tout cela se porte à merveille et prospère comme dans les localités les plus salubres. Le charbon est là d'une rareté telle, que M. Rabourdin, l'intelligent propriétaire et organisateur de l'établissement, a été obligé de remonter bien haut dans ses souvenirs pour m'en citer un ou deux exemples. Ses déclarations doivent être sincères, car elles sont confirmées par le fermier qui touche au clos d'équarrissage. Se livrerait-il à l'entretien des bêtes bovines, à l'engraissement et au commerce des moutons, s'enrichirait-il, enfin, si la bactéridie décimait ses troupeaux?

Ce que je viens de rappeler n'est, d'ailleurs, nullement en désaccord avec l'expérimentation. Le fait de la conservation du pouvoir virulent des débris charbonneux, ou de celle de la bactéridie, des germes de bactéridies dans les matières sèches, dans le sol, dans les eaux, est très-problématique.

Jusqu'ici, dans mes expériences, les sangs charbonneux, les tissus spléniques, hépatiques de même nature, desséchés avec beaucoup de soin à l'air sec ou humide et aux températures les plus variées, ont rapidement perdu leur activité; jamais ils n'ont conservé leurs propriétés d'une année à l'autre, même d'une saison à la suivante. Les eaux, chargées de sang, de débris de rate, se sont constamment montrées inoffensives après quelques jours seulement. Les terreaux que j'ai obtenus à plusieurs reprises, en stratifiant du sable, de la terre, du fumier, avec des débris charbonneux rapportés de Chartres ou empruntés à mes animaux, n'ont jamais, par leurs eaux de lavage injectées dans le tissu cellulaire, par leurs poussières répandues sur les plaies, provoqué la moindre manifestation de nature charbonneuse. Pendant le cours du dernier été, ce point m'a paru hors de doute.

Si les éléments virulents du charbon, bactéries ou autres, étaient d'origine extérieure et susceptibles de conservation dans le sol, ils auraient l'occasion d'entrer par une foule d'autres portes que celles des piqûres de charbon dans la bouche ou le pharynx.

Ainsi, sur des terrains à bactéries, tels qu'on les suppose dans la Beauce, un troupeau de bêtes galeuses devrait perdre jusqu'à sa dernière tête, tant sont multipliées les plaies,

les égratignures, les excoriations par lesquelles l'animal touche le sol, en se couchant, ou reçoit les nuages de poussière à chaque déplacement de ce troupeau.

Dans ces mêmes terrains, après la tonte, qui ne manque pas de laisser sur chaque individu plusieurs et quelquefois un grand nombre de coups de ciseaux, aucun ne devrait être épargné, et la mortalité coïnciderait exactement avec les jours pendant lesquels les plaies restent vives.

Les choses se passeraient de cette façon dans les troupeaux où sévit le noir museau avec gerçures aux lèvres, gerçures sans cesse en contact avec le sol, dans l'action de brouter, avec l'eau, la vase des fossés, lors de la préhension des boissons.

Et aussi dans la petite gale à sarcoptes du pied, dans les cas d'ulcérations des espaces interdigités, de blessures aux talons résultant de longues marches, dans les cas de fourchet, de piétin, etc.

Personne n'a noté de telles coïncidences, qui seraient inévitables si l'hypothèse des bactéridies ou d'autres agents virulents dans le sol était une réalité.

En somme, bien qu'on ait pris ma méthode et mon programme, on a laissé, je le répète, la question de l'étiologie du charbon absolument pendante. C'est ce que je tenais à établir, pour engager les observateurs indépendants et sans idées préconçues à poursuivre leurs études. Il va sans dire que je me donne ce conseil et que je continue à chercher, si découragé que je sois par les dénis de justice.

---

### Sur l'étiologie de l'affection charbonneuse (1).

M. Pasteur. — A la date du 17 septembre 1878, j'ai adressé à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce un rapport relatif à des recherches nouvelles sur l'étiologie et la prophylaxie de l'affection charbonneuse, commencées dans les premiers jours du mois précédent, dans le département d'Eure-et-Loir; recherches ayant pour point de départ, comme je l'explique dans ce rapport, l'idée que le charbon spontané est produit par la bactéridie comme le charbon artificiel. Je ne reviendrai pas ici sur les faits nouveaux que ce rapport a fait connaître et dont je revendique toute la priorité, notamment le fait essentiel que les lésions, dans le charbon spontané, ont leur siége principal dans la bouche, dans l'arrière-gorge, absolument comme dans les cas de contagion par des aliments piquants souillés de germes de bactéridies.

Ces faits résolvaient de la manière la plus vraisemblable la question de l'étiologie de l'affection charbonneuse; à une condition, toutefois, c'est qu'il serait possible de découvrir à la surface du sol du département la présence des germes de la bactéridie, particulièrement sur les points, toujours très-nombreux chaque année, où des animaux charbonneux ont répandu des germes, soit avant leur mort, soit après leur mort, là où ils ont été enfouis. C'est à résoudre cette question que je me suis appliqué dans le courant de cette année, avec la collaboration de M. Chamberland et de M. Roux. Les expériences ont été partagées en deux séries distinctes : dans la première, nous avons recherché si, lorsque du sang charbonneux est ajouté à de la terre, la bactéridie s'y conserve à l'état de germes et s'y multiplie, surtout dans le cas où cette terre est arrosée avec de l'eau de levûre, de l'urine ou des eaux de fumier. Les expériences ont toutes été positives; la bactéridie, sous ces influences, loin de disparaître, se multiplie dans la terre; elle s'y transforme, en un temps très-court, en corpuscules-germes que l'on peut y retrouver facilement après plusieurs mois de séjour et d'alternatives d'humidité et de sécheresse. On peut aller très-loin dans ces constatations. Pour fixer les idées, voici quelques résultats. Après avoir cultivé dans 500 grammes d'une terre privée de germes de bactéridies 20 gouttes de sang charbonneux étendu d'eau, et bien mélangé ensuite toutes les parties de cette terre, on en a repris 2 grammes, que l'on a mêlés à 300 grammes de nouvelle terre; puis, de celle-ci, on a prélevé 5 grammes, qu'on a mêlés à 100 grammes de nouvelle terre, également vierge de

(1) Séance du 21 octobre 1879.

bactéridies. De cette dernière terre, on a prélevé 5 grammes. Il a été facile d'extraire de ce dernier échantillon des germes de bactéridies et de démontrer leur virulence par inoculation à des cochons d'Inde. La première de ces terres avait été traitée au mois de juin; la dernière a été préparée au mois de septembre 1879. La bactéridie charbonneuse, ajoutée directement à une terre, peut donc s'y transformer en corpuscules-germes, et ceux-ci se conserver sans altération de leurs propriétés pendant longtemps.

La deuxième série d'expériences est autrement décisive. Nous avons enfoui dans un jardin de la ferme de M. Maunoury, à Saint-Germain, près de Chartres, un mouton de son troupeau d'agneaux, mort spontanément du charbon, la veille à quatre heures, après en avoir fait l'autopsie à la place même de l'enfouissement. Dix mois après (mai 1879), on recueille de la terre à la surface de l'endroit où le mouton a été enfoui; on recueille également de la terre des couches profondes. En appliquant à ces terres la méthode qui nous avait servi dans les premières expériences, méthode que je décrirai ultérieurement, il nous a été facile d'y constater la présence des corpuscules-germes de la bactéridie par l'inoculation de l'affection charbonneuse à des cochons d'Inde. Il nous a été non moins facile de faire apparaître la septicémie, au moyen des couches profondes.

Dans nos expériences, nous avons rencontré cette circonstance remarquable, que toutes les terres naturelles que nous avons eu l'occasion d'examiner renferment des germes propres à donner une septicémie particulière. Nous y reviendrons prochainement.

De cette seconde série d'expériences, il résulte, comme je le prévoyais dans le rapport au Ministre que j'ai rappelé tout à l'heure, que, si le département d'Eure-et-Loir contient des germes de bactéridie en grande quantité, c'est que, le charbon y ayant depuis longtemps établi domicile, la maladie s'y entretient d'elle-même, en quelque sorte; les animaux morts, les malades semant un peu partout des germes de contagion qui durent longtemps. La désolation serait générale dans un tel département, si les animaux qu'on y élève ne contractaient pas difficilement et d'une manière tout accidentelle, pour ainsi dire, l'affection charbonneuse. (Voir également mon rapport au Ministre.)

Si, dans la dernière séance, M. Colin vous a communiqué des expériences de même ordre que celles qui précèdent, en arrivant toujours à un résultat négatif, il faut l'attribuer principalement à la difficulté de mettre en évidence la présence des germes de la bactéridie dans le sol. Mais, pour faire comprendre ces difficultés, je devrais entrer dans des détails qui m'entraîneraient trop loin, et qui trouveront naturellement leur place dans l'exposé des méthodes qui nous ont servi dans ces recherches. Je dirai seulement que ces difficultés résultent de la multiplicité des germes d'espèces microscopiques variées qui existent dans toutes les terres naturelles.

---

## Sur la durée de la conservation du pouvoir virulent des cadavres et des débris cadavériques charbonneux (1).

M. Colin. — La détermination du temps pendant lequel les cadavres et leurs produits peuvent conserver des propriétés contagifères a une si grande importance, au triple point de vue de la pathogénie, de la police sanitaire et de l'hygiène publique, qu'elle mérite une étude expérimentale pour chaque affection contagieuse. Néanmoins, cette étude, loin d'être faite, est à peine ébauchée, même en ce qui regarde les maladies qu'on a tous les jours l'occasion d'observer. On conçoit qu'on ne soit pas en mesure de dire avec certitude quel est le maximum de durée de la contagiosité des déjections, des émanations diverses d'un pestiféré, d'un individu à fièvre jaune ou de leurs cadavres, puisque, heureusement, les occasions d'observer la peste et la fièvre jaune sont rares; mais il y a lieu de s'étonner qu'on n'ait pas fixé ce point pour le choléra, la fièvre typhoïde, le typhus, la variole, la clavelée, la morve, le charbon.

Relativement à cette dernière maladie, les faits qu'il m'a été possible de rassembler, en une période de dix à douze ans, dans des conditions bien déterminées, me paraissent

---

(1) Séance du 4 novembre 1879.

avoir quelque importance au point de vue de l'étiologie. Aussi, je me propose de vous en soumettre le résumé dans cette Note, pour provoquer des études analogues sur d'autres affections contagieuses. Ils se rapportent à la conservation et à la perte de la virulence dans le sang frais ou desséché, dans les viscères, les muscles, l'ensemble du cadavre et les produits d'excrétion.

I

Je commence par les faits qui ont trait à la conservation de la virulence du sang. Ils vont prouver que le sang charbonneux et sa sérosité ne se comportent pas, à beaucoup près, comme le liquide vaccinal humide ou sec, et que, au bout de quelques jours, ce sang, cette sérosité, ont complétement perdu leurs propriétés, soit à l'air libre, soit sur l'animal ou dans des vases plus ou moins bien fermés, cela dans toutes les saisons et, par conséquent, aux températures les plus variées.

En octobre 1866, du sang charbonneux pris sur une vache morte depuis vingt-quatre heures, à Chartres (1), cesse d'être virulent au bout de soixante heures. A ce moment, il présentait encore des bactéridies immobiles; mais il devenait fétide.

Le 15 mai 1867, du sang charbonneux envoyé de Chartres, et pris sur un mouton quarante-huit heures après la mort, est fétide à la soixante-douzième heure, au moment de l'arrivée. Quoique chargé de bactéridies, il ne détermine pas le charbon sur le cheval qui le reçoit en injection dans le tissu cellulaire de l'encolure.

Le 20 juillet, même année, un mélange de sang et de boue splénique pris sur un mouton à sang de rate, mort depuis vingt-quatre heures, m'arrive fétide. Inoculé à un lapin, de la quarante-huitième à la cinquante-cinquième heure, il ne produit pas le charbon; mais, au bout de cinq jours, des accidents septiques compliqués de pleurésie et de péricardite.

Le 21 janvier 1868, du sang pris dans le cœur d'un mouton charbonneux cesse d'être virulent le quatrième jour, quoique la température soit assez basse.

En décembre, même année, du sang charbonneux de Chartres, datant de quatre jours, encore riche en bactéries, est dépouillé de sa virulence; il tue le lapin lentement, avec péritonite pseudo-membraneuse et accidents septiques.

A la fin d'avril 1869, le sang d'un lapin, dont l'autopsie était faite au moment de la mort, restait sans effet, quoique riche en bactéries, sur un autre lapin, à la quatre-vingt-seizième heure. Ce sang avait été pris dans les vaisseaux du cadavre les plus rapprochés du cœur, ceux, par conséquent, où il s'altère lentement.

En juin 1869, du sang charbonneux de Chartres, datant de quatre jours et demi à cinq jours, est dépouillé de sa virulence charbonneuse; il détermine la septicémie sur le lapin. Ce sang avait été pris dans le cœur d'une vache dont la mort remontait à trois jours, et il m'arrivait très-fétide, quoiqu'il eût été mis dans un petit flacon plein et parfaitement scellé. Il a été sans action sur un jeune porc. La septicémie produite sur un premier lapin par ce sang charbonneux à virulence éteinte a été transmise à un second, sur lequel les bactéridies faisaient également défaut; du second à un troisième, puis à un quatrième. Dans six transmissions successives, la virulence charbonneuse n'a point reparu. La virulence était très-certainement celle de la septicémie : car les bactéridies manquaient toujours, et le sang qui tuait lapins et petits oiseaux restait sans action sur le mouton.

A la fin d'avril 1870, du sang charbonneux de lapin, conservé au frais dans un petit tube plein et fermé, pendant quinze jours, ne montre, après ce temps, aucun indice de décomposition; néanmoins, il a cessé d'être virulent et reste inactif dans cinq piqûres de lancette sur le dos d'un jeune lapin.

Au commencement de janvier 1875, du sang charbonneux recueilli sur un cheval vivant, et qui tue le premier jour, se montre absolument inactif lorsqu'il est essayé cinquante jours après, quoiqu'il ait été conservé à une basse température et dans un tube fermé. Sa

(1) J'ai dû ce sang, comme la plupart des sangs charbonneux qui me sont venus de Chartres, à M. Boutet, conseiller général d'Eure-et-Loir, et probablement un de vos futurs correspondants. L'authenticité des envois de cet habile praticien est établie par les nombreuses lettres que j'ai l'honneur de mettre sous vos yeux.

virulence charbonneuse est éteinte, mais elle n'est pas encore remplacée par la virulence septicémique.

En juillet, même année, du sang tiré de la jugulaire d'un mouton mort du sang de rate, et envoyé de Chartres, a perdu sa virulence au bout de soixante heures, sans avoir acquis la propriété de déterminer la septicémie.

Dans les premiers jours d'août 1875, du sang charbonneux recueilli sur un cheval vivant, par M. Boutet, se montre sans action le lendemain sur cinq lapins de différents âges.

En janvier 1876, du sang charbonneux, riche en bactéries, venu de Chartres, et pris sur un cheval une demi-heure avant la mort, reste sans effet après trois jours.

En mai 1877, du sang charbonneux de poulain m'est expédié de Chartres; quoiqu'il soit sans odeur fétide à l'arrivée, vingt-quatre heures après avoir été recueilli, il ne produit aucun effet sur le lapin.

En juillet 1877, du sang charbonneux de mouton à sang de rate, rapporté de Chartres dans la poche d'un voyageur et datant de deux jours et demi, mais déjà d'odeur fétide, ne détermine ni le charbon ni la septicémie sur le lapin; néanmoins, il indispose notablement l'animal auquel il est inoculé.

Deux ou trois jours plus tard, du sang de même provenance, expédié par le chemin de fer et employé environ quarante-huit heures après la mort du mouton à sang de rate, se montre encore dépourvu de virulence, quoiqu'il renferme beaucoup de bactéridies. Il est sans action sur le lapin, plusieurs souris, un chat et quelques petits oiseaux.

Dans la dernière quinzaine de juillet de cette année, des caillots de sang pris par moi dans la jugulaire de trois moutons morts du charbon l'avant-veille de l'autopsie, caillots encore assez fermes, chargés de bactéridies, et point trop fétides, ont été sans action sur plusieurs lapins jeunes et par conséquent très-impressionnables. En les rapportant de Chartres, je les avais mis en contact avec un flacon d'eau fraîche et un faisceau de plantes vertes, et de plus suspendus à la portière d'un wagon. Ils ont été insérés dans le tissu cellulaire des lapins et dans des piqûres à la peau, au moment même de mon retour, entre minuit et une heure. Leur virulence s'était donc éteinte en trois jours ou trois jours et demi, quoique les chaleurs ne fussent pas très-fortes.

Ainsi, voilà déjà une quinzaine de faits constatés à divers moments de l'année, surtout en été, qui montrent la virulence charbonneuse du sang éteinte après deux, trois, quatre, cinq jours au plus, et au moment où ce sang, devenu fétide, commençait à entrer en décomposition. La virulence s'est éteinte avec une rapidité proportionnelle à l'élévation de la température ambiante et à l'ancienneté des cadavres; néanmoins, elle a encore disparu très-rapidement dans les cas où le sang a été pris au moment de la mort et même sur l'animal vivant. Mais, dans tous les cas que j'ai cités, le sang a été agité, battu par un transport de plusieurs heures, exposé au contact d'une certaine quantité d'air dans des tubes ou de petits flacons. Il faut voir si, sur le cadavre, dans le cœur, les vaisseaux et divers organes, il ne conserve pas plus longtemps ses propriétés.

## II

On sait que sur le cadavre dont l'estomac et l'intestin sont retirés aussitôt après la mort, la décomposition est considérablement ralentie, notamment dans le cœur, les parties centrales et les masses musculaires; aussi, dans ces conditions, le sang, la lymphe, la sérosité, soustraits au contact de l'air, s'altèrent avec lenteur. Il est donc à prévoir que ces liquides demeureront alors plus longtemps virulents que dans les cas cités plus haut. C'est en effet ce qui arrive.

En février 1878 et en mars suivant, le sang de la jugulaire et celui du cœur de deux lapins, pris sur le cadavre quatre jours pleins après la mort, jouissent de toute leur activité virulente.

En décembre 1877, le sang du cœur; en mai 1879, le sang de même provenance, pris isolément sur trois lapins cinq jours après la mort, tuent des animaux de même espèce dans les plus courts délais, vingt-deux à vingt-quatre heures.

En novembre 1877, cinq jours et demi après la mort, le sang pris dans le cœur et inoculé comme dans les cas précédents, immédiatement après son extraction, tue avec la rapidité ordinaire.

En avril 1878, un caillot tiré de la jugulaire d'un cadavre de six jours jouit de toute son activité.

En mars 1878, la sérosité de l'œdème dorsal d'un lapin, — le sang de la jugulaire d'un autre; — en mars 1879, le sang d'une veine superficielle; — enfin, en avril, même année, la sérosité sanguinolente du péricarde, pour ces quatre animaux, n'ont rien perdu de leur pouvoir virulent sept jours pleins après la mort. Les quatre cadavres ont été conservés dans un local frais, à la température habituelle des caves.

Il y a mieux que cela encore. En mars 1870, le sang du cœur d'un lapin vidé et suspendu dans un courant d'air froid; le sang d'un second cadavre placé dans les mêmes conditions et pris après huit jours pleins, ont tué en quarante à quarante-cinq heures.

En janvier 1878, le sang pris dans la veine fémorale d'un gigot de mouton provenant d'un animal mort depuis huit jours, a tué un lapin en trente-quatre heures. Ce gigot, préparé comme pour la boucherie, avait été suspendu à l'air libre. Au moment de l'extraction du sang, il était devenu un peu mou; il avait bruni sur la coupe, mais n'avait contracté aucune odeur putride. Le sang y paraissait très-frais dans les vaisseaux profonds, et ses bactéridies n'avaient subi aucune altération apparente.

Au delà de huit jours, c'est par exception, même dans les conditions les plus favorables, que la virulence charbonneuse du sang se conserve sur le cadavre. J'ai constaté une fois la persistance de cette propriété le dixième jour, au mois de janvier, et le douzième, à la fin de mars de cette année, par des temps très-froids. En général, elle ne persiste pas au delà de quatre à cinq jours en été et d'une semaine en hiver. Le plus souvent, elle n'atteint même pas ces limites. Ainsi, en novembre 1865, elle était éteinte après cinq jours dans un cadavre de cochon d'Inde, et en janvier 1868, après quatre jours seulement, dans le cœur d'une brebis.

## III

On pourrait se demander si, au moment où la virulence s'éteint dans le sang, elle ne se conserve pas encore dans quelque liquide moins altérable, dans quelque tissu ou quelque organe plus réfractaire à la décomposition. Je me suis fait cette question plusieurs fois et, en vue de la résoudre, j'ai inoculé des sérosités, notamment celle du péricarde, les humeurs de l'œil, des débris d'iris, du pigment choroïdien, la pulpe du foie, la boue splénique, d'habitude très-riche en bactéries, celle des ganglions lymphatiques; mais je n'ai pas trouvé de différence bien notable, sous ce rapport, entre ces liquides ou ces tissus et le sang, lorsque les uns et les autres étaient pris dans des parties également bien conservées. La rate, le foie se dépouillent même plus vite de la virulence que le sang du cœur et des gros vaisseaux. Ainsi, en mars 1878, sur un lapin, sept jours après la mort, le sang puisé dans la veine cave a tué, tandis que la pulpe splénique prise au même moment est demeurée sans action, quoiqu'elle fût très-chargée de bactéridies et sans odeur fétide. La pulpe des ganglions a agi un peu plus longtemps. En mars 1878, celle du poplité était encore très-virulente neuf jours après la mort.

Mais en été, sur les cadavres des grands herbivores, la virulence disparaît partout sans exception, et beaucoup plus vite.

Dans la dernière quinzaine du mois de juillet dernier, j'ai pris, près de Chartres, au clos de Sours, sur trois moutons charbonneux, morts depuis trois à quatre jours, dix-huit échantillons de rate, de foie et de ganglions lymphatiques (parmi les moins altérés). Le jour même de l'autopsie, dans la nuit de mon retour, ces échantillons ont été inoculés isolément à dix lapins par plusieurs piqûres et incisions de la peau du flanc. Aucun des animaux n'a contracté ni charbon local, ni charbon généralisé, ni septicémie. Pourtant, dans tous les produits essayés, les bactéridies charbonneuses existaient encore, et dans quelques-uns, s'y ajoutaient des vibrions septiques : la virulence charbonneuse n'était

pas demeurée attachée aux premiers de ces microbes, et la virulence septique n'avait pas fait son apparition avec les seconds.

Dans toutes ces circonstances, l'extinction de la virulence du sang, des autres liquides et des tissus est subordonnée, non pas à la destruction de la bactéridie, mais au développement de la putréfaction. J'ai maintes fois constaté et vérifié le fait. Tout d'un coup ou très-rapidement, le sang, la boue splénique, la pulpe ganglionnaire cessent de donner le charbon ; cependant, les bactéridies sont là encore et en quantité prodigieuse. La virulence est évanouie au moment où les liquides, les tissus commencent à dégager une odeur fétide et quelques bulles de gaz.

Ce moment arrivé, on a beau mettre le cadavre au frais, l'aérer, le débarrasser des exsudations qui l'humectent : la virulence n'y reparaît point, quels que soient d'ailleurs l'état et le nombre des bactéridies. Je l'ai vu très-nettement dans le cas où le fil de mes expériences allait se rompre, à mon grand regret, faute d'une goutte de sang capable de tuer.

Ainsi, deux ou trois fois, au bout de huit jours, même à des températures peu élevées et quoique toutes les précautions eussent été prises pour ralentir la décomposition du cadavre, aucun de ses liquides, aucun de ses tissus ne possédait encore le pouvoir virulent. Les liquides, les pulpes splénique, ganglionnaire, insérées soit séparément, soit mélangées, dans cinq, dix, même douze piqûres de lancette de profondeur et de largeur exagérées, n'ont provoqué ni le charbon généralisé, ni la tumeur charbonneuse, ni l'œdème malin. Une autre fois, à la fin de mars, après onze jours, alors que les vibrions septiques étaient associés aux bactéridies, l'inoculation a donné les mêmes résultats négatifs. A la fin d'avril 1870, une insertion de sang d'un cadavre de quinze jours n'a produit aucun effet local ou général. Vers la fin de décembre 1877, une inoculation de sang non fétide, encore coagulé, emprunté à un cadavre de seize jours, n'a donné ni le charbon, ni la septicémie. En février 1873, une semblable inoculation du sang du cœur d'un cadavre de lapin de dix-huit jours est aussi demeurée stérile.

Tous les produits pris sur l'animal vivant ou sur le cadavre se comportent comme le sang, la lymphe, les sérosités, la pulpe des viscères. Ils perdent invariablement leur virulence en se putréfiant, dès le début de la putréfaction, souvent même avant que les premiers indices de leur altération frappent l'observateur. J'ai noté ces nuances pour l'urine sanguinolente, les mucosités intestinales et bronchiques. L'urine même, dans laquelle M. Pasteur cultive et conserve des bactéridies supposées pures, perd son activité si, au lieu d'être scellé à la lampe à émailleur, le tube qui la contient est simplement fermé à la cire d'Espagne.

## IV

L'extinction de la virulence dépend si bien des phénomènes de la décomposition putride, que toutes les circonstances propres à hâter ou à faciliter la putréfaction avancent le moment de la disparition du pouvoir contagifère. L'addition d'une certaine quantité d'eau au sang, sa dilution étendue ont toujours ce résultat. Je vais en donner la preuve.

Une dilution de sang charbonneux au cinq-centième, qui était virulente au bout de six heures, en décembre, par une température basse, cessait de l'être vingt-quatre heures plus tard.

Une dilution au dix-millième, le 26 décembre 1877, était inactive à la vingt-quatrième heure, quoique tenue à une température constante de + 6 à + 8.

Une autre solution, au même titre, en moins d'une journée, et une dilution au millième dans les mêmes délais sont dépouillées de leurs propriétés à la température de + 15. Une dilution de 2 gouttes de sang dans 350 grammes d'eau maintenue à la température de + 10, était devenue également inactive après quarante-huit heures, bien qu'elle eût conservé ses bactéridies.

Une dilution au trois-centième de sang charbonneux dans l'urine, au contact de l'air et à la température de + 25, était stérile après quarante heures.

Un mélange de sang et d'humeurs de l'œil à parties égales, fait depuis huit jours et

maintenu à une température modérée, se montrait sans action au bout de huit jours, sur la fin de mai 1877.

A la même époque, un mélange de sang charbonneux et d'eau de puits, encore à parties égales, datant seulement de vingt-quatre heures, a été sans effet sur le lapin. Son inoculation dans plusieurs piqûres n'a même pas produit de réaction locale appréciable.

Il va sans dire que les dilutions plus anciennes, quoique conservées aux plus basses températures de l'hiver et à celle des caves en été, n'ont rien donné. Toutes les inoculations faites avec ces mélanges, notamment en décembre 1877, après deux, trois, quatre semaines, ont été absolument stériles.

Si, dans les nombreuses conditions que je viens de rappeler, la putréfaction, même à ses débuts, a constamment éteint la virulence du cadavre en masse ou en lambeaux détachés, et celle du sang tiré de ses vaisseaux ou laissé à l'abri du contact de l'air, par les températures les plus diverses, comment concevoir que la putréfaction épargne la virulence d'un cadavre entier enfoui dans le sol pendant plusieurs mois ou une année entière? Et si cette virulence se conserve par la bactéridie, comment se fait-il que cette algue aérobie, si avide d'oxygène, se reproduise dans le sol au sein ou à la surface d'un cadavre tout imprégné d'acide carbonique et de gaz toxiques? Entre les faits que j'ai constatés tant de fois et celui qui a été cité par M. Pasteur, la contradiction n'est-elle pas flagrante? Qui se chargera de nous l'expliquer?

Il y a de la logique dans les faits, parce que leur manifestation est soumise à des lois. Ceux que l'expérimentation nous dévoile ne peuvent être en contradiction avec les faits de simple observation. Si le cadavre, en se putréfiant, donnait, au lieu d'essaims d'abeilles, comme dans la fable d'Aristée, des essaims de bactéridies susceptibles de culture et de conservation autour de lui, ce cadavre, enfoui à la manière ordinaire, ne devrait-il pas fatalement devenir le point de départ d'une épizootie et, en outre, servir, sur place, de trait d'union entre les épizooties d'une année et celles de l'année suivante? Or, c'est ce qui ne paraît arriver nulle part, au moins dans l'immense majorité des cas.

Dans cette hypothèse, le cadavre d'un animal charbonneux demeurerait dangereux pendant un temps bien long et peut-être indéfini. Il faudrait, non pas l'enfouir, puisque l'enfouissement serait un mode de culture de la bactéridie, mais le jeter vite dans la chaudière bouillante de l'équarrisseur, ou plutôt dans la marmite de Papin, puisque, dit-on encore, les germes de bactéridies ne sont pas tués par l'ébullition au degré ordinaire. En cela se résumerait la prophylaxie du charbon. Chacun pourrait atteindre la cause du mal, la retenir en sa main, l'anéantir avec la plus grande facilité. Reste à savoir si le moyen aurait l'infaillibilité attribuée à l'exclusion des graines corpusculeuses, lorsqu'il s'agit de conjurer les maladies des vers à soie, infaillibilité un peu compromise aujourd'hui, car, malgré le triage microscopique des graines, malgré le soin qu'on prend de rejeter celles qui offrent les moindres traces des corpuscules dits de Cornalia, la pébrine et la flacherie reprennent leurs ravages avec une ruineuse intensité dans les années comme celles-ci, où les saisons ne conviennent ni au mûrier, ni à son bombyx. Au moins, c'est ce qui paraît résulter des témoignages unanimes des sociétés d'agriculture, des conseils généraux et des publications séricicoles.

## V

Dans tous les cas dont je viens de parler, le début de la putréfaction paraît bien être la cause ou, si on veut, la condition de la perte du pouvoir virulent : car l'extinction de la virulence se trouve avancée, retardée ou suspendue, suivant que la décomposition s'empare du cadavre plus ou moins vite. La corrélation entre ces deux faits est évidente, et elle le devient plus encore lorsqu'on prévient la décomposition, pour un temps très-long, sans agir chimiquement sur les tissus ou les liquides charbonneux. C'est ce qui arrive lors de la congélation. Le sang, la rate et des parties de cadavres dont la congélation a duré, sans interruption, pendant quatre à cinq jours, notamment en janvier 1878, ont conservé, lors du dégel, leur virulence intacte; néanmoins, si la congélation est interrompue ou si les liquides ne sont pas essayés au moment où le dégel débute, une altération rapide

s'y produit et la virulence disparaît, comme je l'ai noté en février 1870, quoique la congélation, y compris quelques temps d'arrêt, eût duré huit à dix jours. Peut-être la virulence se conserverait-elle de longues années et même indéfiniment en présence d'une congélation non interrompue ; de sorte que si des animaux charbonneux antédiluviens se retrouvaient dans les glaces polaires, comme on y a trouvé, en Sibérie, avec ses muscles et ses viscères, le rhinocéros de la Néva, leurs antiques bactéries pourraient être aujourd'hui employées aux cultures savantes de l'École normale. Il reste donc des expériences à tenter sur ce point. J'y songe depuis dix ans, et je les aurais faites si la glacière que possède l'École n'était sans glace, même en hiver. Les propriétaires ou les patrons du *Frigorifique* pourront plus tard s'en charger.

Je ne cherche pas ici à expliquer comment la putréfaction éteint la virulence charbonneuse. Je constate le fait; j'en précise les conditions et les particularités, parce que ce fait, avec tout ce qui s'y rattache, a une très-grande importance au point de vue de l'étiologie du charbon. J'ai eu l'occasion de dire, il y a deux ou trois ans, et de prouver que le sang charbonneux, en s'altérant, passe par divers états que l'expérimentateur peut distinguer très-nettement : ce sang a d'abord sa virulence spécifique; en la perdant, il devient neutre; plus tard, s'il est altéré d'une certaine façon, il acquiert la virulence septicémique, qu'il perd encore, pour finir par se comporter à la manière des matières putrides ordinaires, n'agissant plus qu'à une dose relativement assez forte.

VI

Ce n'est pas seulement par la putréfaction que la virulence charbonneuse est détruite. Elle peut l'être encore, et très-vite, par l'action de divers agents chimiques, celle de l'alcool, des sels astringents et coagulants, même par l'action de la chaleur au degré de l'ébullition. Je tiens à le prouver par des faits dont la valeur est moins contestable que celle des théories sur la vitalité tenace des bactéridies ou des germes de bactéridies.

D'abord, le sang simplement desséché à l'air libre, ou confiné et à des températures variées, perd assez vite sa virulence sans qu'on en voie la raison. Il peut la conserver quelques jours, parfois quelques semaines, car la dessiccation aux températures ordinaires est toujours imparfaite, surtout dans les parties profondes, et laisse 5, 10 pour 100 d'eau, et même plus attachés aux matières organiques ou aux sels du liquide. Dans aucune des vingt à vingt-cinq expériences que je pourrais citer, je n'ai vu la virulence conservée au delà de quelques mois, toutes précautions étant prises pour éviter l'altération des échantillons desséchés. Ainsi, en février 1868, du sang sec depuis cinq mois s'est montré inactif sur plusieurs petits animaux. Pendant l'été dernier, du sang desséché à l'étuve à + 40 degrés, très-riche en bactéridies et en spores, est demeuré sans effet sur deux lapins, au bout de quatre à cinq mois. En 1877, un échantillon d'urine chargé de bactéridies et de spores, qui m'avait été donné par M. Pasteur, se montrait inactif après une dessiccation de cinq mois et demi. En mai 1878, une rate, à la fin du deuxième mois de dessiccation, ne donnait ni le charbon, ni la septicémie; en mai 1877, du sang sec depuis un mois se comportait de la même façon; en juin dernier, du sang desséché à la température de 30 degrés et pourvu de spores n'agissait plus après la sixième semaine; en avril 1874, des échantillons secs datant de trois semaines, qui m'étaient envoyés par un vétérinaire de province; en juin 1868, du sang dont la dessiccation ne dépassait pas neuf jours, étaient déjà dépouillés de toute propriété virulente.

Je fais remarquer que les sangs, les rates ou les fragments de rate les mieux conservés ont été employés aux expérimentations. Les échantillons exposés aux alternatives de sécheresse et d'humidité, moisis, attaqués par les insectes, ont été mis de côté, ou bien essayés en grand nombre à la fois, après pulvérisation ou déblaiement dans l'eau. Il va sans dire que ceux-ci, même en masses considérables, ont été sans action.

La virulence charbonneuse ne se conserve donc pas dans les matières sèches, comme le font les virulences vaccinale, variolique, claveleuse, morveuse ; aussi une contamination très-prolongée des débris cadavériques charbonneux, ou des objets souillés par ces débris, me paraît peu admissible. Notre médecine n'a rien encore à mettre en regard de ces faits

de cadavres varioleux contagifères au bout de dix ans et plus. Nous n'avons pas l'équivalent de la corde qui conserva, dit-on, dans une église de Milan, pendant vingt-cinq ans, le virus de la peste. Si la bactéridie ou ses spores sont les agents de la virulence dans les matières desséchées, cette bactéridie ne paraît pas renaître sous l'influence de l'humidité, comme le rotifère et les autres animaux ressuscitants, et ses spores perdent bien vite une faculté germinatrice qui est cependant très-persistante dans celles de la plupart des cryptogames microscopiques. Autrement, si le germe sec de la bactéridie jouissait de la vitalité tenace qu'on lui suppose, on pourrait craindre qu'une momie égyptienne de bête charbonneuse ne vienne donner le pendant du blé des Pharaons, dont le pouvoir de germination se serait conservé pendant trois à quatre milliers d'années!

La perte de la virulence, qui met un certain temps à se produire sous l'influence de la dessiccation, se réalise beaucoup plus vite par le fait de la chaleur au degré de l'ébullition. A cette température, et en quatre à cinq minutes, le sang, les pulpes du foie, de la rate ou les tranches minces de ces organes deviennent absolument inoffensifs. Le même résultat s'obtient en additionnant ces produits d'acide acétique, d'alcool, à la condition de mettre les réactifs en quantité assez grande pour que le titre du mélange ne devienne pas trop faible. Dans toutes les expériences où j'ai employé le sang traité par l'acide acétique ou l'alcool, les résultats des inoculations ont été négatifs. Je ne m'explique pas les résultats contradictoires qui auraient été obtenus, à moins d'admettre l'insuffisance des proportions de réactifs.

## VII

Encore un point à examiner, et je termine.

Les produits d'excrétion, les déjections de l'animal charbonneux dans les derniers temps de la vie ou au moment de la mort, possèdent-ils une virulence d'une certaine durée, qu'ils puissent conserver à la surface du sol, sur les aliments, dans les eaux, les fumiers, les habitations, de manière à devenir contagifères comme le cadavre même?

Sans doute, plusieurs de ces produits, notamment l'urine et les matières stercorales, lorsqu'ils sont très-sanguinolents, comme on le voit surtout chez les ruminants, possèdent le pouvoir virulent: l'inoculation me l'a prouvé bien des fois; mais leur virulence paraît éphémère, comme l'est celle du sang et de toutes les parties du cadavre; elle se perd vite, soit par la fermentation, soit par la putréfaction ou toute autre cause. Ainsi, l'urine qui donnait le charbon lors de son émission, ne le donnait plus au bout de trente-six ou de quarante-huit heures, de trois jours au plus, suivant la température ambiante; cette urine était également inactive après quatre à cinq jours, une ou deux semaines, alors que la culture spontanée de la bactéridie pouvait y avoir fait naître de nouveaux germes.

Pour me fixer sur le rôle de ces produits dans les contagions ordinaires, telles qu'elles peuvent se réaliser dans les étables, dans les pâturages, sur les routes, etc., j'ai fait certainement plus de cent fois l'expérience suivante, qui s'est faite d'elle-même plus souvent encore sous mes yeux:

J'ai mis ou laissé un animal charbonneux, cochon d'Inde, lapin, mouton, chevreau dans une cabane où se trouvaient d'autres individus sains: c'était le plus souvent un petit dans le nid de ses frères, ou un petit récemment sevré, mangeant l'avoine dans la sébile commune ou broutant sur le tas destiné à la troupe; d'autres fois, un mâle à la poursuite des femelles ou une mère allaitant sa progéniture. Or, dans ces cabanes étroites, eu égard au nombre de leurs hôtes, le contact entre malades et sujets sains était ou permanent ou sans cesse répété. Je le prolongeais parfois, en laissant le cadavre sur place pendant quelques heures ou une demi-journée; il se prolongeait de lui-même si la mort arrivait la nuit.

Dans tous les cas : fourrages, litières, boissons même, plus ou moins souillés, étaient ensuite consommés. Cependant alors aucun fait de contagion ne s'est produit. Si, par hasard, quelque animal venait à périr dans ces conditions, j'en faisais l'autopsie avec un soin particulier, pour reconnaître la cause de la mort.

Je ne puis donc croire à la contagion du charbon par cohabitation, si ce n'est à titre de

fait exceptionnel et rare. Par conséquent, je ne puis admettre comme dues à cette cause les petites épizooties du genre de celles que M. Davaine croit avoir constatées pour la septicémie. Les épizooties de laboratoire, charbonneuses ou septicémiques, sont pour moi des mythes. Celles que j'ai observées avaient une étiologie plus sûre : l'incurie, le mauvais vouloir, la fainéantise des gardiens; d'autres, pendant les vacances, avaient pour cause la dent de ces mêmes gardiens, car celles-ci frappaient de préférence les plus beaux et les plus solides produits de la ménagerie. Mon opinion sur ces points ne s'est pas fixée à la légère, car, aujourd'hui, mon chiffre total d'expériences sur le charbon et la septicémie s'élève à 1,200, réparties sur treize années.

Ces faits sont, d'ailleurs, en concordance avec ceux de l'observation journalière, observation dont l'expérimentateur doit tenir grand compte, car elle sert de critérium à ses propres résultats.

En résumé, de tout ce qui précède, il résulte incontestablement :

1° Que la virulence charbonneuse attachée aux liquides et aux tissus est une propriété éphémère qui s'éteint avec plus ou moins de rapidité, mais sûrement, dans le sang, la lymphe, les sérosités, le tissu des organes, les dilutions étendues ou concentrées, en un mot dans les solides ou les liquides s'altérant d'eux-mêmes ou soumis à la dessiccation, à l'ébullition, à l'action de l'alcool, des acides, etc. ;

2° Que cette virulence met à disparaître, en moyenne, trois, quatre, cinq jours dans le sang et la plupart des organes ; au plus huit, dix, douze jours, lorsque les liquides ou les cadavres sont maintenus à une basse température et séparés des parties très-putrescibles ;

3° Que l'extinction de cette propriété n'est pas un fait exceptionnel, mais un fait constant, prouvé par la stérilité des inoculations de tous les produits charbonneux dont la putréfaction s'est emparée, ou qui ont été modifiés d'une manière quelconque par des agents énergiques.

Les nombreuses circonstances dans lesquelles s'éteint la virulence charbonneuse, une fois précisées, on se demande comment les cadavres et leurs produits pourraient, pendant et après leur décomposition, devenir le point de départ du charbon qui sévit sous les formes sporadique ou enzootique dans la Beauce, la Brie, les montagnes d'Auvergne et une foule d'autres localités. Si, par une exception bizarre, la putréfaction laissait au cadavre enfoui la virulence dont elle le dépouille dans toutes les autres conditions ; si la bactéridie était la cause de la virulence; si cette bactéridie pouvait vivre, se multiplier ou se cultiver dans le sol comme dans l'organisme, la question de l'étiologie du charbon se débrouillerait comme par enchantement. Ce qu'il faut donc tenter maintenant, c'est de produire des maladies charbonneuses en inoculant la terre qui touche aux cadavres putréfiés, les eaux des mares et des fossés, celles qui lavent le sol, les engrais, les plantes des pays dans lesquels ces maladies se développent spontanément.

Je réserve pour une prochaine communication l'examen des conditions dans lesquelles la virulence s'éteint sur l'animal vivant; par conséquent, l'étude des circonstances qui font avorter les maladies charbonneuses.

---

## **Étiologie du charbon** (1).

M. Pasteur. — L'Académie se rappellera peut-être que M. Colin avait pris autrefois devant elle l'engagement solennel de ne plus discuter avec moi. M. Colin n'a pas tenu sa promesse. Dans le courant de l'année dernière, cédant à la passion de contradiction qui souvent le domine, il s'empressa de répéter, avec l'intention de les infirmer, les expériences par lesquelles nous avions démontré, MM. Joubert, Chamberland et moi, que si les poules ne prennent pas le charbon qu'on leur inocule dans les conditions normales,

(1) Séance du 11 novembre 1879.

elles périssent facilement charbonneuses, leur sang rempli de bactéridies, quand on vient à les refroidir après ou avant l'inoculation. M. Colin ne réussit pas dans la tentative qu'il fit de reproduire nos expériences et leurs résultats. Dès lors, avec cette confiance qu'il donne même à des résultats négatifs, il opposa hardiment ceux-ci à nos résultats positifs, et voulut faire croire que nous avions dû nous tromper. Pour en finir, je demandai la nomination d'une Commission, dont lui et moi nous ferions partie, qui jugerait le débat. Huit jours après, l'Académie s'en souvient, M. Colin se voyait contraint de signer le procès-verbal de la Commission qui condamnait ses assertions et confirmait les miennes.

Ce n'est pas tout : il y a une autre Commission, nommée encore à ma demande par l'Académie, pour juger une seconde assertion capitale de M. Colin, à savoir qu'il existe un virus charbonneux. Cette Commission n'attend, pour se réunir et pour porter un jugement, que l'appel de notre confrère. Tout récemment, M. Colin, séance du 29 juillet, renouvelait son assertion; mais il s'abstenait d'en donner la preuve. C'est que, pour moi, M. Colin a sur ce sujet une opinion, mais pas de conviction. La conviction suppose la preuve, et cette preuve, je le mets au défi de la donner.

Les deux circonstances que je rappelle auraient dû rendre M. Colin circonspect. Vous avez pu voir, dans les dernières séances de l'Académie, qu'il n'en a rien été. M. Colin a cherché dans la terre, dans les eaux, dans les fumiers, la présence de la bactéridie charbonneuse, et il ne l'a pas trouvée, parce qu'il a employé des méthodes qui ne répondent en rien à la délicatesse de la recherche dont il s'agit. Nous la trouvons, nous, avec une facilité remarquable; M. Colin oppose encore ses résultats négatifs à nos résultats positifs, sans paraître se douter que des millions de résultats négatifs ne sauraient infirmer un seul résultat positif.

Où veut donc en venir M. Colin, lorsque, comme il l'a fait dans la dernière séance, il a lu quinze à vingt pages d'observations sur un fait que le docteur Davaine nous a enseigné dès ses premières communications sur le charbon, à savoir que la virulence charbonneuse peut disparaître par la putréfaction? Qui donc l'ignore, ce fait? Ce n'est pas moi, certes, qui en ai donné la véritable explication; et en quoi ce fait peut-il atteindre cet autre fait que j'ai avancé, que du sang charbonneux répandu sur de la terre produit des germes de bactéridies qu'on peut retrouver une année après, et probablement davantage, de façon à faire périr charbonneux des animaux qu'on inocule avec ces germes? Dans ma communication très-brève, il est vrai, mais très-explicite, n'ai-je pas annoncé que la terre des couches profondes, après l'enfouissement d'un animal, provoquait facilement la septicémie. Si l'intérieur d'un animal charbonneux se putréfie, est-ce que tout autour de lui la terre ne s'imprègne pas de sang qui n'est pas dans les conditions de la putréfaction?

C'est avec une profonde tristesse que je me vois contraint de répondre si fréquemment à des contradictions irréfléchies; c'est avec non moins de tristesse que je vois la presse médicale parler de ces discussions sans paraître s'inquiéter des vrais principes de la méthode expérimentale. Dans l'espèce, le *criterium* s'offrait de lui-même et avec une entière évidence : M. Pasteur annonce des faits positifs, précis, démontrés; M. Colin leur oppose des faits négatifs qu'il n'a pas dégagés des causes d'insuccès de ses expériences. En conséquence, l'argumentation de M. Colin est nulle et non avenue. Voilà les principes et leurs déductions obligées.

Je m'explique toutefois, sans trop de surprise, ce désarroi de la critique, par cette circonstance que la médecine et la chirurgie se trouvent aujourd'hui, suivant moi, dans une époque de transition et de crise. Deux courants les entraînent. Une doctrine vieillit; une autre vient de naître. La première, qui compte encore un nombre immense de partisans, repose sur la croyance à la spontanéité des maladies transmissibles. La seconde est la théorie des germes, du contage vivant, avec toutes ses conséquences légitimes.

Quand, dans cette enceinte, j'entends invoquer, sans preuves sérieuses à l'appui, l'existence d'un virus charbonneux; quand je lis dans nos bulletins, sur les questions dont je parle, l'exposé d'expériences faites par à peu près, sans précision; quand je vois amonceler des résultats négatifs, solidaires de toutes sortes d'erreurs possibles, et qu'on tente de les opposer à des faits positifs démontrés, je me dis avec douleur : Voilà encore un

représentant des méthodes et des dogmes qui finissent, et je me sens encouragé à payer à votre science, que j'aime pour elle-même et pour ses grandes et bienfaisantes applications, un nouveau tribut d'efforts.

M. Bouillaud. — J'ai approuvé hautement les belles découvertes de M. Pasteur; mais je crois qu'il y a erreur de la part de notre collègue, lorsqu'il dit que la vieille médecine doit faire place à la nouvelle; je crois que c'est, au contraire, l'ancienne médecine qui a défendu le plus la contagion par la fermentation putride.

En ce qui concerne le charbon et la fermentation septique, il y a des liens communs tels qu'on peut souvent les prendre l'un pour l'autre. Il y a là un état gangréneux qui tient à la fermentation putride; mais on avait déjà fait cette distinction lorsqu'on avait décrit séparément l'état charbonneux et l'état typhoïde.

En somme, tout ce que dit aujourd'hui M. Pasteur a été dit autrefois en d'autres termes. Il a découvert le miasme que nous n'avions pu voir et toucher, parce que nous n'avions pas encore employé des procédés d'investigation assez parfaits.

Il ne faut pas que M. Pasteur croie que je change à son égard; la découverte qu'il a faite est immense; mais, je le répète, la bactéridie avait été autrefois entrevue sous le nom de miasme, de ferment putride, etc.

M. Colin. — Je demande à l'Académie la permission d'ajourner à la prochaine séance ma réponse à la communication qu'elle vient d'entendre. Je professe le plus grand respect pour M. Pastéur, quoiqu'il n'ait pas toujours témoigné le même sentiment à l'égard de ses contradicteurs.

M. Pasteur. — Il y a plusieurs manières de manquer de respect aux personnes. Lorsque M. Colin vient lire une série d'observations pour appuyer une découverte que tout le monde connaît et qui est l'œuvre de personnes qu'il ne nomme pas, il manque de respect à ces personnes.

Il y a en outre une persistance dans la contradiction qui est fatigante, que M. Colin me permette de le lui dire.

Je me sens un peu embarrassé pour répondre à un savant comme M. Bouillaud sur un terrain purement médical; mais je vais néanmoins entrer dans quelques développements sur la question d'étiologie si importante qui fait le sujet de notre discussion. J'espère qu'il reconnaîtra que nous ne sommes pas loin de nous entendre, et que la différence est grande entre celui qui, par une induction plus ou moins légitime, croit à une cause spécifique, et celui qui la montre agissante et vivante et qui peut en étudier les propriétés et la combattre comme on combat un ennemi visible dont on mesure la force ou la faiblesse.

Le charbon, qui est déjà bien connu, l'était mal avant les travaux de Davaine; on soupçonnait seulement l'existence d'un germe spécifique, que M. Davaine a découvert. Depuis deux années, je me suis occupé de la recherche de l'étiologie du charbon, et je crois l'avoir trouvée, ainsi que sa prophylaxie.

M. Bouillaud. — Dans ce cas, vous plaidez ma cause, car je n'ai jamais dit autre chose.

M. Pasteur. — Alors je crois que M. Bouillaud s'est mépris sur le sens des paroles qui terminent ma comparaison. En parlant des vieilles doctrines, j'ai désigné celles qui soutiennent la *spontanéité* des maladies; mais je n'ai fait aucune allusion à d'autres doctrines.

Pour en venir au charbon, je dis que je crois comprendre aujourd'hui l'étiologie et la prophylaxie de cette affection. On élève un grand nombre de bêtes à laine dans le département d'Eure-et-Loir. Le charbon y existe à l'état permanent, même pendant l'hiver; un mouton meurt, on le transporte souvent à l'établissement d'équarrissage, où les germes sont détruits par la cuisson; mais lorsque les établissements sont éloignés, on se contente d'enfouir l'animal charbonneux dans un champ. Or, un des faits très-importants que j'ai annoncés, c'est que la surface de la terre où l'animal a été enfermé contient des germes qui peuvent être inoculés et donner le charbon plus d'une année après l'enfouissement.

Les expériences que j'ai entreprises l'an dernier, avec mes jeunes collaborateurs, ont consisté en ceci :

J'avais acheté un troupeau de moutons parqué en plein champ et fréquemment changé de place. Je répandais sur la luzerne des germes de charbon extraits de mon laboratoire ; quatorze mois après les expériences, j'ai envoyé cherché de la terre sur le champ. En opérant sur 500 grammes de cette terre, on a pu en retirer des germes et des spores charbonneux en assez grande quantité pour faire périr des cochons d'Inde en les inoculant.

On retrouve donc, après un an et après toutes les cultures du sol, le germe organique qui produit le charbon. Supposez que je fasse parquer un troupeau sur le champ où j'ai répandu les germes de bactéridies dont je viens de parler, et vous comprendrez facilement comment il pourra contracter le charbon.

Il est néanmoins difficile de communiquer le charbon par ce procédé ; plusieurs des animaux sont malades, et un petit nombre seulement succombent, mais en présentant les lésions anatomiques du charbon dit spontané.

Je crois avoir rassemblé un assez grand nombre de faits pour établir d'une façon précise l'étiologie du charbon, et les moyens préventifs s'offrent d'eux-mêmes. J'y reviendrai.

Que M. Bouillaud me permette de lui conseiller, en terminant, de relire l'ouvrage de M. Littré, intitulé : *Médecine et médecins*. Cet homme si sagace et si versé dans les connaissances médicales a écrit, en 1836, tout un chapitre sur les grandes épidémies, sans émettre une seule fois l'idée que les épidémies peuvent être occasionnées par un organisme microscopique. Voilà l'une des preuves que la jeune doctrine étiologique est plus nouvelle et plus féconde qu'on ne l'imagine.

M. Bouillaud. — Il y a deux points sur lesquels je veux appeler l'attention.

Le premier est relatif à l'observation clinique en médecine. Je ne voudrais pas que le livre de M. Littré auquel M. Pasteur vient de faire allusion fût considéré comme le *nec plus ultra* de la science épidémiologique.

Depuis plus d'un siècle, les sciences exactes ont été appliquées à l'étude de la médecine. Or, nous avons toujours cherché les miasmes, dont l'existence n'était pas douteuse pour nous bien longtemps avant les recherches de M. Pasteur. Il est incontestable que les médecins du commencement du siècle connaissaient l'existence des miasmes qui produisaient la peste, la fièvre jaune et le charbon ; ils les ignoraient si peu qu'ils n'hésitaient pas à les combattre et à les affronter. M. Pasteur se trompe certainement lorsqu'il dit que nous croyions à la spontanéité des maladies avant ses découvertes. Le raisonnement et l'induction conduisent à la vérité parfois aussi bien que l'expérimentation. Qui ne se souvient pas des paroles de Newton, qui a dit que le diamant contenait un corps combustible, avant que le fait n'ait été démontré ?

M. Pasteur. — Mais personne ne l'a cru avant que la démonstration en ait été faite.

M. Bouillaud. — Je répète que je professe la plus grande et la plus sincère admiration pour les découvertes de M. Pasteur ; j'ajoute que je suis heureux de le voir commencer à se familiariser avec les choses de la médecine. En effet, quand il s'agit de la clinique, de l'observation médicale, combien ne faut-il pas de connaissances acquises avant de se former une opinion nette et précise sur tel ou tel point ! Or, M. Pasteur connaît-il bien les travaux des médecins qui ont blanchi dans la clinique ? Sait-il bien avec quelle exactitude, avec quelle rigueur nous employons toutes les ressources que nous fournissent la physique, la chimie, la mécanique ? N'ignore-t-il pas que nous n'apportons pas moins de soins, moins de précautions dans l'examen du corps humain que n'en apporte le chimiste dans l'examen d'un corps quelconque, en tenant compte en plus de cette différence que le corps humain est un corps vivant ? C'est à Bichat que revient surtout la gloire d'avoir définitivement institué cette méthode d'observation médicale, méthode exacte par excellence et qui donne aujourd'hui à la médecine le droit de siéger parmi les sciences exactes. Ce n'est pas d'aujourd'hui que les médecins cherchent les virus, et ce serait une grave

erreur de croire qu'ils n'attachent pas d'importance aux causes extérieures de toute espèce et particulièrement à celles dont s'est occupé M. Pasteur. Personne parmi nous n'ignorait l'existence de ces virus, de ces germes que vous avez découverts par le microscope. Vous vous méprenez sur le véritable sens du mot *spontanéité* en médecine : une maladie spontanée ne veut pas dire une maladie sans cause; mais on a souvent donné ce nom à une maladie dont on ignore la cause.

Tout en accordant la plus grande valeur aux faits et aux expériences de M. Pasteur, relativement à l'origine du charbon, je ferai remarquer que, malgré tout, M. Pasteur n'est pas infaillible, qu'il pourrait avoir mal vu et que, dès lors, les faits négatifs qui lui sont opposés pourraient être vrais et acquérir la valeur de faits positifs.

M. Pasteur joue de malheur en attaquant la vieille médecine et en l'accusant d'avoir défendu la spontanéité des maladies; mais j'ai moi-même combattu la doctrine de la spontanéité, à l'occasion de la discussion qui a eu lieu dans cette enceinte à propos de la morve. J'ai dit, à cette époque, que la morve était une maladie contagieuse, et qu'aucune cause ordinaire ne pouvait produire la morve; pour donner la morve, il faut la morve.

M. Pidoux. — L'encombrement dans les écuries engendre cependant la morve sans que la contagion ait été démontrée.

M. Pasteur. — L'interruption de M. Pidoux prouve bien qu'il existe des médecins partisans de la spontanéité des maladies transmissibles; ce sont ceux-là que je combats. Leur nombre diminue chaque jour, mais il est encore immense. C'est leur doctrine que je vise quand je parle d'une doctrine qui vieillit et qui s'effondre. Le malentendu est si grand entre M. Bouillaud et moi en ce moment, que je me fais un plaisir et un devoir d'ajouter que la foi que j'ai dans l'avenir de la théorie des germes m'est inspirée, pour une grande partie, par les encouragements qu'elle a reçus publiquement des illustres doyens de la médecine et de la chirurgie françaises, M. Bouillaud et M. Sédillot.

M. Bouillaud. — L'immense majorité du monde médical est opposée à la spontanéité. L'opinion de M. Pidoux n'est pas générale; il faudrait le suffrage universel pour résoudre la question, et encore je ne suis pas partisan du suffrage universel *non éclairé* dans la solution des questions de ce genre.

Je viens donc défendre les conquêtes de la *prétendue* vieille médecine contre les injustes attaques dont elles sont fréquemment l'objet. M. Pasteur a des partisans qui le servent mal et qui exagèrent sa doctrine; ils lui font un tort réel en généralisant sa méthode outre mesure. Je le répète : bien avant la découverte de la bactérie, nous connaissions l'existence des miasmes, agents de transmission des maladies contagieuses.

M. Pasteur s'est créé des adversaires imaginaires, et il commet ici des erreurs historiques qu'il n'aurait pas commises s'il avait consulté les travaux dont j'ai parlé. Les découvertes de M. Pasteur n'ont été que la confirmation des idées généralement admises par les médecins et les chirurgiens sur le typhus, la rage, le charbon, la morve, la pourriture d'hôpital. Pour ne parler que de cette dernière, on ne connaissait pas la bactéridie quand on a créé ce mot; mais on savait bien qu'il existait quelque chose de tout à fait particulier, qui seul pouvait produire la pourriture d'hôpital. Tout en admettant ces faits, tout en admirant les découvertes de M. Pasteur, il faut se tenir en garde contre les exagérations qu'elles peuvent entraîner.

---

## **Étiologie du charbon et spontanéité des maladies contagieuses** (1).

I

M. Colin. — La dernière communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie a provoqué, de la part de M. Pasteur, des réflexions et des appréciations auxquelles je ne puis me dispenser de répondre brièvement. Je pense que ma réplique ne sera pas inutile,

(1) Séance du 18 novembre 1879.

puisqu'elle doit porter non-seulement sur des questions de faits d'une importance incontestable, mais encore sur la grande question des méthodes appliquées à l'observation et à l'expérimentation. La vôtre, devenue indispensable, aura un bien autre intérêt, car elle doit défendre votre vieille médecine, qu'on menace d'une fin prochaine.

Dans ce qu'il a dit à la dernière séance, M. Pasteur s'est montré, comme toujours, très-habile à éviter les difficultés du sujet de la discussion. Il a laissé de côté tous les points qui réclamaient des explications, pour rappeler ce qu'il nous avait déjà annoncé plusieurs fois, et le rappeler d'une façon dont personne, à ma place, ne serait flatté; mais je ne pouvais pas espérer mieux que ce qui arrive à tous ses adversaires.

J'avoue cependant n'avoir pas tout prévu. Je ne m'attendais pas à ce que M. Pasteur me reprocherait de manquer à mes engagements, en venant de nouveau discuter avec lui. C'est par courtoisie qu'il y a un an, et pour un instant, j'ai déféré à sa demande expresse, après avoir prié l'Académie de me délier de mon serment. Il y a quinze jours, je n'ai nullement manqué à ma parole : je suis venu vous faire une communication sur un point de l'histoire des maladies charbonneuses, et, dans ma lecture, je n'ai discuté avec personne. Si l'exposé de mes résultats a paru à M. Pasteur impliquer contradiction ou négation des siens, il ne dépend pas de moi que cet exposé ait un autre sens. Il va de soi qu'en m'engageant à ne plus discuter avec notre savant collègue, je n'ai pas entendu aliéner le droit de vous soumettre mes observations ou mes expériences, lorsqu'elles me semblent de nature à vous intéresser et à contribuer à l'avancement de la science. Je ne crois pas, d'ailleurs, qu'aucun de nous pense qu'il lui soit permis de décliner l'obligation de participer, dans la mesure de ses forces, aux travaux de l'Académie. Si M. Pasteur s'imagine que je m'impose, pour lui être agréable, un mutisme absolu sur les questions dont je m'occupe depuis si longtemps, il se fait une étrange illusion, qui ne suppose pas, de sa part, un libéralisme tel qu'on le pratique parmi les hommes appartenant à la grande république des sciences ou des lettres.

Je ne veux pas être aujourd'hui moins sincère que d'habitude, et tout en témoignant à M. Pasteur un profond respect, je lui dirai :

1° Qu'il commet de graves erreurs historiques sur les questions actuellement en discussion;

2° Qu'il ne se montre pas toujours juste dans l'appréciation des faits, des vues ou des raisonnements de ses adversaires;

3° Qu'il se méprend assez souvent sur la valeur des méthodes suivies par le physiologiste et le médecin, méthodes plus compliquées que celles du physicien ou du chimiste.

Avant de fournir des preuves à l'appui de mes trois propositions, il me paraît nécessaire, pour la défense des principes et de la méthode expérimentale, de dire un mot de la poule charbonneuse et du ganglion virulent sans bactéridies, que M. Pasteur remet sur le tapis chaque fois qu'il est à court d'arguments pour me réfuter.

Le charbon communiqué à la poule, voilà le grand fait d'armes que vous tenez tant à rappeler pour montrer la supériorité de vos procédés sur ceux d'un adversaire qui n'a pu réussir à tuer cette bête avant d'avoir pris leçon à votre laboratoire. Vous aviez dit : Pour donner le charbon à la poule, il suffit, après l'inoculation, de lui plonger les pattes dans l'eau pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, de la refroidir tant soit peu ou de quelques degrés, et elle est bientôt envahie par la bactéridie.

Eh bien, non, cela ne suffit pas. J'ai tenu plusieurs poules les pattes plongées dans l'eau jusqu'au ventre, dans de l'eau de puits très-fraîche et fréquemment renouvelée; leur température a baissé de 1 degré, 1° $^1/_2$, 2 degrés, 2° $^1/_2$; mais elles ont, dans ce bain froid, continué à manger; elles en sont sorties après deux et trois jours, pas précisément très-gaies, mais sans bactéridies, sans charbon : elles étaient vivantes et en parfaite santé quelques semaines ou quelques mois plus tard.

Vous n'aviez pas tout dit. Ce que vous oubliiez de nous apprendre était la condition même de la réussite de l'expérience. Vous deviez ajouter : Ce n'est pas assez d'abaisser la

température de 1, 2 degrés, de l'amener au niveau de celle des animaux qui contractent le charbon; le refroidissement doit être énorme, soit de 4, 5, 6 degrés, et coïncider avec l'abstinence, avec la douleur produite par une attitude forcée, par une agitation énervante et, en un mot, avec un épuisement qui, à lui seul, suffirait pour tuer. Du premier coup d'œil, dans votre laboratoire, j'ai trouvé la cause de mon insuccès : j'ai vu comment vos poules étaient garrottées sur une planche, les ailes et les pattes clouées; j'ai vu ces pauvres bêtes dans les attitudes forcées qui déterminent la syncope, refusant de manger et même ne digérant plus le repas pris avant le bain; je les ai vues exténuées à la suite de secousses incessantes, inanitiées et mourantes au moment où elles devenaient la proie de la bactéridie. Leur supplice m'a paru si compliqué, que je n'ai pu et ne puis encore comprendre comment, en bonne logique, l'aptitude à contracter le charbon est donnée à la poule par le seul abaissement de la température.

Ah! ne triomphez pas tant d'un pareil succès. Dix ans avant vous (1), j'avais, sans le secours du bain froid et des appareils de supplices, donné le charbon plus de vingt fois à de petits oiseaux encore au nid, comme à de jeunes chiens ou de jeunes chats, tous animaux qu'on venait de déclarer, devant l'Institut, réfractaires aux inoculations charbonneuses. Je n'en tirais pourtant pas vanité. Quoique mes observations d'alors aient été accueillies par vous avec quelque incrédulité, elles ont reçu, depuis, une ample confirmation, même à l'École normale; car le fait de la poule, abstraction des circonstances où il se produit, prouve l'aptitude des oiseaux à contracter les affections charbonneuses.

Après l'histoire de la poule, si agréable à M. Pasteur, et à cause de cela si souvent rééditée par lui et ses disciples, revient celle du ganglion virulent en l'absence de la bactéridie. On ne veut pas absolument que la pulpe ganglionnaire donne le charbon, à un moment où le microscope n'y montre aucune trace de bactéridies. Le fait est déclaré impossible. On le nie sans preuves, au nom de la théorie, en me rappelant que je ne le reproduis pas devant une Commission.

Mais à quoi bon le reproduire devant une Commission qui peut parfaitement s'acquitter de cette tâche sans moi? Mon procédé a été décrit sans réticences, et il n'est pas fallacieux comme celui dont je parlais tout à l'heure. D'ailleurs, ce fait a dû être contrôlé par ceux qui seraient enchantés de me trouver en défaut. En tout cas, on ne manquerait pas de me faire à nouveau l'objection connue : « La gouttelette que vous venez d'examiner, même pendant des heures, sans y trouver de bactéridies, doit en contenir : elles vous échappent sur une surface de 25 mètres carrés ». J'aurais donc beau donner la preuve exigée; on la déclarerait non recevable. Pourquoi, du reste, me demander cette preuve, lorsqu'on affirme qu'elle ne peut être donnée? Une telle demande n'a pas de sens.

Je le répète, sur ce point la Commission peut s'édifier elle-même, si elle y attache quelque importance. Elle compte des expérimentateurs habiles, pour lesquels les combinaisons les plus savantes ne sont que des jeux : M. Moreau, M. Bouley, disciples ou successeurs de M. Bernard, à qui mon concours serait d'une mince utilité. En mon absence, ces Messieurs régleront plus aisément leur programme. Une séance de vingt-quatre à quarante-huit heures suffira pour tout décider.

II

C'est trop déjà de ce que je viens de dire sur la partie anecdotique de la Note de M. Pasteur. J'aborde de suite le premier des deux points sur lesquels j'attendais des éclaircissements, à savoir l'opposition qui existe entre les nombreux faits produits par moi et les faits beaucoup plus rares signalés par notre savant collègue.

Au lieu de s'expliquer sur ce point du plus grand intérêt, M. Pasteur se borne à exprimer son étonnement de ce que j'ai employé dix-huit pages à l'exposition de mes faits, qu'il réduit à un seul, constaté, dit-il, pour la première fois par M. Davaine.

Je commence par rectifier cette erreur historique, ajoutée à un grand nombre d'autres erreurs que M. Pasteur n'eût pas commises si son érudition était aussi vaste en médecine

(1) Voir ma communication de juillet 1868 (*Bulletin de l'Académie*, t. XXIII, p. 620).

comparée qu'en matière de sciences physiques ou chimiques. Le fait de la disparition de la virulence dans les matières putréfiées est connu depuis longtemps d'une manière vague. Renault l'a signalé en 1852, Delafond et divers observateurs russes, à peu près à la même époque, en ce qui concerne le sang charbonneux; mais aucun d'eux n'avait déterminé les conditions diverses dans lesquelles cette extinction se produit. Or, j'ai fait cette étude et je suis venu vous en exposer les résultats. Je vous ai dit dans quels délais, en hiver ou en été, à des températures variées, le sang hors du cadavre ou dans le cadavre, la lymphe, les sérosités, le foie, la rate, les ganglions, perdent la propriété de déterminer le charbon. Je vous ai signalé l'influence de la dessiccation, des dilutions, de l'ébullition, de l'alcool, des acides, etc., sur ces matières, en vous faisant remarquer que dans les liquides altérés spontanément, la virulence s'éteint, quoique la bactéridie persiste. La perte de la virulence en présence de la bactéridie m'a paru le fait capital de cette étude : car, à lui seul, il ruinerait le système qui attribue la virulence aux organismes microscopiques. Cet ensemble de données m'appartient. Si on m'en conteste la propriété, qu'on veuille bien s'appuyer sur des citations.

Mais ici, l'historique des faits n'a pas d'importance ; ce qui en a, c'est leur signification qu'on feint de ne pas voir, pour n'être pas obligé de la discuter et surtout pour échapper à ses conséquences logiques. Or, de ces conséquences, il en est deux capitales, sur lesquelles je vous demande la permission de m'arrêter. Ce sont les suivantes :

1° Si la virulence est invariablement et constamment détruite par la putréfaction, il paraît impossible que le cadavre, une fois putréfié, ou l'une quelconque de ses parties, devienne le point de départ d'une contagion ;

2° Si la virulence s'éteint dans les liquides, dans les tissus où la bactéridie subsiste, la virulence est une propriété indépendante de la même bactéridie.

Et, dès l'instant que le maître ne veut pas discuter ces conséquences, je demande à ses disciples, à ses partisans, dans cette Académie ou en dehors de cette Académie, le jugement qu'ils en portent. C'est à eux que mes interpellations vont être adressées.

Sur le premier point, je prévois qu'on me répétera : Vos faits dans lesquels tous les sangs, tous les tissus putréfiés n'ont pas réussi à donner le charbon, sont des faits négatifs qu'un seul fait positif met à néant. Pauvre raisonnement ! Comment, voilà un sang qui, hier, à l'état frais, donnait le charbon, et qui, aujourd'hui, en voie de putréfaction, ne le donne plus. Vous appelez le premier résultat un fait positif et le second un fait négatif. Erreur. Ils sont aussi positifs l'un que l'autre. L'un prouve que le sang était virulent hier ; l'autre, qu'il ne l'est plus aujourd'hui. Il n'y a pas de faits négatifs d'une manière absolue. Tous sont positifs ou ils ne sont pas des faits. Les faits valent mieux que les théories ; ils sont des réalités, et elles sont souvent des fictions. Ne les dédaignez pas. Appelez les miens comme il vous plaira : ils sont certains et vous n'en changerez pas la signification.

Comme tous ces faits, maintes fois reproduits, nous montrent que toutes les parties du cadavre cessent d'être contagifères à compter des débuts de la putréfaction, expliquez-nous, s'il vous plaît, de quelle façon ces débris de cadavre ou ce cadavre entier communiquent à la terre les propriétés qu'ils ont eux-mêmes perdues.

Vous nous dites : Ces bactéridies, provenant du cadavre, se cultivent dans le sol comme dans l'organisme ; elles se conservent d'une année à l'autre et peut-être plus longtemps ; elles sont reprises par les animaux, par l'homme, avec les aliments, les boissons, même par l'air chargé de poussières. Est-ce que tout cela est bien sûr ? Je crois volontiers, avec vous, qu'il y a des bactéridies dans la terre, le terreau, le fumier, puisque la viande, le pain, l'eau la plus claire en contiennent. Mais comment établissez-vous l'identité de ces bactéridies ? A quels caractères distinguez-vous la bactéridie inoffensive, qu'on absorbe par millions de milliards, de la charbonneuse, dont une seule, suivant vous, suffit pour tuer ? Et surtout comment parvenez-vous à reconnaître, parmi tant d'espèces, le germe, le corpuscule-germe qui donne la bactéridie du charbon, corpuscule aussi dangereux que son produit, puisque tous les terrains et toutes les parties de l'organisme conviennent à sa culture ?

Ce que je tiendrais surtout à savoir, c'est de quelle façon et à quel moment cette bactéridie ou ces germes s'échappent du cadavre pour venir se multiplier à la surface du sol. S'y prend-elle toujours assez à temps pour se dégager avant le début de la putréfaction? Réussit-elle constamment à traverser deux ou trois pieds de terre? Son ascension peut-elle dépendre de la capillarité qui amène l'humidité des couches profondes vers les superficielles, ou d'une autre cause, puisque le microbe n'a pas de mouvements propres? Cette ascension ne doit-elle pas être enrayée, dès le début, par les couches les plus voisines du cadavre, couches agissant à la manière de vos filtres de coton qui sont, dites-vous, des barrières infranchissables pour tous les éléments figurés? Et puis, une fois arrivée à destination, pourquoi ne meurt-elle pas dans la terre sèche comme elle meurt dans le sang sec, dans les pulpes desséchées, ainsi qu'on le voit par les nombreuses expériences dont je vous ai rappelé les résultats?

Tenez, pour tout dire en une phrase, je ne comprends pas le moins du monde la conservation de la virulence dans le sol par la bactéridie ou par ses germes. Sans la nier, je déclare ne pas y croire. Je n'y crois pas, d'une part, parce que tous les faits si nombreux dont je vous ai présenté le sommaire m'ont montré la virulence éteinte et promptement éteinte dans tous les liquides, dans tous les tissus altérés par la putridité et même dans ceux qui ne paraissent pas l'être à l'état sec; d'autre part, parce que, dans des expériences directes, la terre, le fumier, le terreau, stratifiés avec du sang et des débris charbonneux, n'ont accusé, par l'inoculation de leurs eaux de lavage, aucun indice de virulence, même seulement au bout de quelques semaines. J'attends donc, pour modifier mon opinion, que de nouveaux faits, de mon observation personnelle, viennent contredire ceux dont le résumé vous a été soumis.

Je sais bien que la valeur de la méthode dont je me suis servi pour rechercher la virulence dans des échantillons de terres ou d'eaux de la Beauce et dans mes terreaux stratifiés avec des débris charbonneux, a été contestée. La bonne méthode consiste, dites-vous, à chercher la bactéridie, le germe, le corpuscule-germe dans ces terres ou dans ces eaux, puis de les cultiver dans des liquides appropriés. Cela me paraît à moi trop difficile. Je me garde de m'engager dans des voies où je pourrais m'égarer. Ma méthode est plus simple, plus directe et plus sûre que celle-là. Je cherche à voir, en injectant dans le tissu cellulaire sous-cutané les eaux des fossés, les eaux de lavage des terres ou des engrais de provenance déterminée, si ces eaux possèdent ou non la virulence. Si cette virulence m'était révélée, j'aurais à suivre mes expériences pour en reconnaître la cause, voir si elle dépend de la bactéridie, de son germe ou d'autre chose. Mais, dès l'instant que la virulence fait défaut, il n'y a pas lieu de suivre. Si on appelle cela une méthode grossière, on est bien difficile.

M. Pasteur l'est, en effet, et à tel point, qu'il ne peut s'entendre avec personne sur les procédés à suivre pour arriver à une solution quelconque.

D'abord M. Pasteur n'aime pas les procédés simples. Vous l'avez vu pour la poule: le bain froid ne lui suffit pas pour produire le refroidissement, qui est, à ses yeux, la condition du développement du charbon; il y ajoute le supplice de la claie, celui de l'inanition, etc. S'il s'agit d'employer une urine neutre à telle ou telle expérience, au lieu de la prendre dans les conditions où elle est à cet état sur l'homme ou les animaux, il calcule à perte de vue pour déterminer le chiffre de centimètres cubes d'une solution alcaline qu'il faut pour en neutraliser un volume donné. Et les difficultés de cette neutralisation deviennent si grandes qu'on ne peut les lever, même avec l'arbitrage d'une Commission de l'Académie des sciences nommée à cet effet, de telle sorte qu'un expérimentateur anglais, le docteur Bastian, venu tout exprès de Londres pour se concerter avec M. Pasteur sur ce point, s'en retourne sans emporter même l'espérance d'une entente (1). Ses méthodes sont si compliquées, si difficiles, qu'elles restent inaccessibles au commun des expérimentateurs; les plus habiles même n'y atteignent pas. Aussi, personne n'est en mesure ni de

---

(1) Voir la lettre de M. le docteur Bastian à ce sujet (*Moniteur scientifique*, livr. 429, septembre 1877, p. 959).

répéter, ni de contrôler les expériences de l'École normale, sinon par d'autres méthodes qui passeront pour défectueuses si elles ne confirment pas les données des premières. Voyez si Pouchet, si Claude Bernard, si M. Frémy ou M. Berthelot ont pu, sur un point un peu important, se mettre d'accord avec leur savant adversaire. Toutes les questions jetées entre eux sur le tapis sont demeurées litigieuses.

Y a-t-il des germes sur le Pic du Midi, ou n'y en a-t-il pas? Un abcès fermé peut-il ou non renfermer des vibrions? Le raisin débarrassé de ses cryptogames est-il ou n'est-il pas apte à la fermentation alcoolique? Tous les œufs peuvent-ils se putréfier, ou seulement certains d'entre eux? Un ver à soie sortant d'un œuf sans corpuscules est-il incapable de devenir corpusculeux ? etc., etc. N'est-il pas humiliant pour la science moderne que de telles questions et tant d'autres soient ou paraissent pendantes devant de tels savants ?

Il est vrai que ces mêmes questions sont résolues pour M. Pasteur, et résolues d'une façon indiscutable, tant, à ses yeux, sont sûres les méthodes expérimentales et inductives d'où sortent les solutions.

Il en est de plus difficiles, peut-être d'insolubles, que M. Pasteur tranche avec la même assurance; celles, par exemple, que notre savant maître, M. Bouillaud, soulevait dans la dernière séance, la grande question de la spontanéité des maladies contagieuses; pourtant, il devrait s'apercevoir que de telles questions sont du ressort de l'observation, et de l'observation seule. Permettez-moi encore de m'expliquer sur ce point.

## III

Il est clair que si une affection contagieuse est de nature parasitaire, comme la gale, sa spontanéité peut et même doit être niée au nom des méthodes : car, bien qu'elle naisse loin d'un malade dans l'espace et dans le temps, elle doit toujours résulter d'une transmission de parasite, celui-ci ne pouvant être le produit d'une génération spontanée dans l'organisme ou hors de l'organisme. Mais dès que l'affection contagieuse ne se lie plus qu'à des proto-organismes de nature douteuse et à rôle problématique, la méthode n'a plus de bases certaines pour asseoir son jugement, parce qu'il n'est pas prouvé, d'une part, que ces proto-organismes sont la cause de l'affection, la condition indispensable de son existence, et qu'il n'est pas prouvé, d'autre part, que l'organisme malade est impuissant à faire naître en lui, dans ses tissus, dans ses liquides, un globule mouvant ou un filament immobile. Enfin, une fois qu'il s'agit d'une affection sans parasites, sans microbes, comme la rage, la morve, la méthode expérimentale, la méthode inductive ou toute autre n'ont plus qualité pour se prononcer pour ou contre la spontanéité. Alors, c'est à l'observation qu'il appartient de dire si la maladie naît ou ne naît pas en l'absence d'une contagion.

Sur quels principes, sur quelles analogies, sur quelles lois et quels faits les méthodes se fonderaient-elles pour nier la spontanéité ou, en d'autres termes, pour nier que l'organisme puisse, par suite de ses propres perturbations ou par l'influence des causes du dehors, spécifiques ou communes, développer l'état virulent, la maladie contagieuse? Mais cet organisme, à un moment donné, ne produit-il pas le spermatozoïde dans une glande qui jusqu'alors n'en offrait pas de trace, et à tous les moments, le globule de sang, le globule de chyle ou de lymphe plus merveilleux que tous les microbes réunis? La plus infime de ses cellules, même dans la plante, fabrique bien le principe immédiat, l'amidon, le sucre, les graisses, les matières protéiques. Elle fait, cette cellule, sans instruments, ce que les Locustes de l'ancienne Rome, les alchimistes du moyen âge ne pouvaient faire et ce que vous tous, habiles chimistes d'aujourd'hui, ne faites qu'avec peine dans vos vastes laboratoires, avec le secours de vos appareils et de vos réactifs : les médicaments les plus variés, les poisons les plus actifs, les alcaloïdes, la strychnine, l'acide cyanhydrique. Et vous déniez à cette même cellule et à cet admirable agrégat de cellules appelé l'organisme, le pouvoir de faire de la salive rabique, du pus morveux ou seulement d'altérer ces liquides de telle façon qu'ils deviennent virulents.

Quant à moi, il ne me paraît pas plus difficile à l'organisme malade de produire un

virus qu'une autre matière, le mucus purulent ou l'urine albumineuse, par exemple ; d'autant plus que l'agent virulent peut très-bien n'être pas substantiel, ou représenté par un principe nouveau, ou, en d'autres termes, que la virulence peut résulter fatalement d'une altération due à la maladie. En tout cas, la production d'un virus, même à titre de matière nouvelle dans l'ensemble de l'organisme malade ou dans l'une de ses parties, ne devrait pas paraître plus surprenante que celle de la bile, où la chimie indique vingt substances diverses, ou que celle du sperme d'où sortira, suivant sa provenance, un scrofuleux ou un cancéreux.

D'ailleurs, les faits qui donnent les véritables bases de la certitude, les impitoyables faits ne montrent-ils pas que diverses affections contagieuses naissent en dehors de toute transmission et, par conséquent, par ce qu'on est convenu d'appeler la spontanéité ? Il en est de tels pour la morve, le charbon, les maladies des vers à soie.

Ainsi, dans un pays où tous les travaux de la campagne sont faits par des bœufs, un cheval, par exception, se trouve au milieu d'une ferme isolée dont il ne sort pas ; il y passe des années sans être mis en rapport avec aucun animal de son espèce sain ou malade, et, un beau jour, après quelques mois de fatigues, de mauvais régime, il devient glandé et jette. D'où pourrait venir le contagium ? Ceux qui nient la spontanéité au nom des systèmes diront : Ce contagium est venu : c'est un corpuscule apporté par les vents ; c'est une parcelle de mucus desséché sur des fourrages de provenance étrangère, sur les vêtements des personnes chargées de panser l'animal ; ils ne rechercheront ni si le prétendu corpuscule desséché conserve sa virulence, ni si la parcelle hypothétique de mucus a pu rencontrer une solution de continuité nécessaire à son absorption. Il leur faut le contagium : que le contagium soit !

Voilà, d'autre part, un régiment, plusieurs régiments dans une grande ville, où les écuries neuves, belles, bien tenues, sont soigneusement expurgées de tous animaux morveux dès les premiers indices de suspicion. Dès que la maladie des animaux mis en séquestre est confirmée, on les abat pour les enfouir ou les faire passer par la chaudière du fabricant d'engrais. Là, en un mot, toutes les précautions sont prises pour prévenir la contagion et pour la restreindre dans les plus étroites limites. Néanmoins, de temps en temps, surviennent des explosions de morve, si inquiétantes pour les finances de l'État, qu'on se croit obligé de recourir aux mesures extrêmes : l'évacuation des casernes, l'émigration, certains changements de régime ou d'exercices. Les hommes à systèmes, les hommes à corpuscules sont là, et le fléau continue ses ravages.

En ce qui concerne le charbon, les cas de spontanéité se dégagent encore d'une façon plus nette, non point par exception, mais en grande majorité. Voici un pays où le charbon est rare et toujours sporadique. Dans certaines années, tel village n'en présente pas un seul exemple, et l'année suivante, presque au même moment, par les chaleurs de l'été, il frappe plusieurs animaux, un à un, dans des fermes isolées sans rapports entre elles. Ce sont le plus souvent de jeunes bêtes tenues constamment à l'étable et qui n'ont pu, par conséquent, approcher de la forêt, où l'on n'a pas même enfoui un cadavre charbonneux l'année précédente. D'où leur serait venue la bactéridie ou tout autre contagium ?

Il y a mieux. Dans une de ces localités que je connais très-particulièrement, se trouve une belle propriété entourée de murs. L'étable, récemment construite, pavée et plafonnée, n'a perdu, depuis dix ans, aucun de ses hôtes. Tout d'un coup, sur la fin de septembre, l'une des trois ou quatre bêtes de l'étable, la plus belle, préparée en vue d'une exposition, est frappée d'un charbon foudroyant sur la nature duquel l'autopsie ne m'a pas laissé de doute. D'où lui venait le contagium ? La bête ne franchissait pas les murs de son parc ; elle vivait de la luzerne de ce parc, s'abreuvait à un puits du jardin à eau très-pure et très-fraîche. Après elle, aucune autre n'est frappée ni dans les murs ni hors des murs.

En Normandie, où le charbon est extrêmement rare, si rare que des praticiens de vingt années d'exercice disent ne l'avoir jamais vu, les cas observés de loin en loin paraissent très-nettement se rattacher à la spontanéité. Je pourrais en citer un sur lequel j'ai eu à me prononcer, il y a douze ans, au nom du Conseil de l'École. Leur rareté dans les départe-

ments de cette province doit tenir, suivant les idées de M. Pasteur, à ce que le sol normand ne convient pas à la culture de la bactéridie, quoique, en réalité, il appartienne en bonne partie aux mêmes formations géologiques que celui de la Beauce.

Quant à la spontanéité des maladies des vers à soie, dont j'ose à peine parler, elle se déduit aussi très-nettement de l'ensemble des observations publiées dans ces dernières années, et elle n'est pas incompatible avec la transmission ou la contagion de ces maladies par les corpuscules de l'œuf. En principe, la spontanéité est parfaitement admissible, puisque les corpuscules paraissent de simples éléments figurés, de simples produits pathologiques, dont la formation peut être rapportée aux lois ordinaires de la genèse de tous les éléments des tissus ou des liquides. En fait, cette spontanéité paraît même très-commune : car, d'après beaucoup d'éleveurs, très-intelligents, très-capables de bien observer, on voit des chambrées de vers issues de graines non corpusculeuses frappées, dans des conditions déterminées, de la maladie des corpuscules. Ceci est capital au point de vue pratique, qui est le grand point de vue en médecine : car, la maladie ayant une double origine, il ne suffit pas, pour s'en préserver, d'éviter la transmission héréditaire et la contagion ; il faut lutter encore contre les causes et les conditions capables de l'engendrer de toutes pièces. La négation de la spontanéité conduit logiquement à l'indifférence en matière d'hygiène, et elle peut ainsi entraîner, même à l'égard du ver à soie, des conséquences déplorables.

Dans toutes les circonstances que je viens de citer comme exemples et dans bien d'autres, la spontanéité, je vous le demande, ne se déduit-elle pas de l'observation ? Non de l'observation pure et simple qui accepte le fait brut, mais de l'observation attentive, rigoureuse, qui examine le fait sous toutes ses faces, analyse les conditions où il s'est produit, recherche s'il ne pourrait pas dépendre d'un mode de contagion obscur ou caché, etc. ?

Vous, vous niez les faits de cet ordre, et vous les niez au nom de la théorie, au nom des principes et de la méthode que vous croyez sûrs. Où est la preuve que votre négation est valable ? Si l'observation la plus sagace trompe quelquefois, la théorie ne peut-elle tromper mieux encore et plus souvent ? Dès lors, s'il n'y a pas de certitude possible, j'aime mieux être trompé par l'observation que par les doctrines et les systèmes.

Après tout, il ne suffit pas de nier les faits de spontanéité, au moins de spontanéité apparente, au nom des principes de la méthode expérimentale. Il serait bon d'indiquer quels sont ces principes si souvent invoqués et comment ils conduisent à la négation de la spontanéité. Dites-nous donc, s'il vous plaît, une bonne fois, pourquoi la morve, la maladie du ver à soie et d'autres ne pourraient se développer en dehors du contagium, c'est-à-dire sous l'influence d'une cause ou de plusieurs causes associées ; pourquoi la goutte de sang ou de mucus morveux devrait être toujours la condition du développement de la morve ; pourquoi, sans un corpuscule de Cornalia dans l'œuf, la pébrine ne pourrait atteindre le bombyx du mûrier ; pourquoi, en un mot, une maladie qui est contagieuse, une maladie héréditaire, ne peut pas naître au moins quelquefois en dehors de toute contagion, de toute influence d'hérédité. En réalité, l'incompatibilité entre ces modes de genèse des maladies contagieuses ne dérive d'aucun principe certain de physiologie ou de pathologie. En dériverait-elle en apparence, qu'il faudrait, pour être logique, déclarer ce principe faux ou son application fausse, par la raison que l'observation la dément tous les jours. Demandez à M. Pidoux s'il ne voit pas des masses de tuberculeux devenus tels sans ascendance tuberculeuse. Demandez aux naturalistes si, dans les degrés inférieurs du règne animal, il y a, pour une même espèce, incompatibilité entre deux modes de reproduction, entre la gemmipare et la scissipare, entre la génération ordinaire et la génération alternante.

Où sont-ils les principes par lesquels vous me prouverez que le sang, sous l'influence de l'air vicié, d'une mauvaise alimentation, du travail excessif, ne peut pas s'altérer de telle façon qu'une maladie putride, une fièvre typhoïde, un typhus quelconque surgisse ? — les principes d'après lesquels une leucocytose exagérée ne peut, chez les solipèdes, devenir une leucocytose morveuse ou farcineuse ? — les principes qui rendent inadmissible une

altération des produits de sécrétions consécutive à l'altération du sang? — les principes qui s'opposent à ce que telle ou telle de ces modifications de la salive, du mucus, entraîne la modification de propriété que nous appelons la virulence? Il n'y en a pas, que je sache. Avouez-le. Il faut trancher dans le vif et dire : Faisons défense à l'organisme de fabriquer un leucocyte morveux ou un corpuscule de pébrine.

La négation de la spontanéité, au nom des principes, n'est acceptable que pour les maladies parasitaires et sûrement parasitaires : car le parasite ne peut être engendré ni par l'organisme, ni par les causes spécifiques ou communes; mais encore, il y a parasites et parasites. Les uns sont veritablement la cause de la maladie; les autres ne sont que ses comparses; quelques-uns ses invités et ses hôtes. L'acare est bien certainement la cause de la gale; mais le vibrion dit septique n'est pas sûrement la cause de la septicémie : il se développe dans le pus d'une plaie, comme il le ferait sur un tas de fumier ou dans une fosse à purin. La plus petite plaie est pour cet être microscopique un océan ou un continent; il peut se disséminer dans la circulation, s'il y est porté par l'absorption; il peut y vivre, s'y multiplier si le sang est altéré, si ce liquide lui fournit des conditions d'existence; sinon, il y périt. S'il en était autrement, toutes les plaies entraîneraient la septicémie : car toutes montrent des vibrions, toutes en reçoivent les germes, toutes envoient de ces vibrions ou de ces germes dans le torrent circulatoire. Il en est de même de diverses maladies des arbres. Le phylloxera est bien la cause d'une maladie qui tue la vigne; le cossus celle de la chlorose et du dépérissement de l'orme; mais les lichens et les mucédinées qui pullulent sur l'écorce des espaliers languissants et à demi morts ne sont pour rien dans l'agonie à laquelle ils assistent; ils l'abrégent seulement en épuisant le malade.

Je vous pardonnerais de nier la spontanéité de maladies telles que la morve, la fièvre typhoïde, la variole, la clavelée des moutons, si elles avaient des vibrions ou des bactéridies à un titre quelconque : car vous pourriez nous présenter l'être microscopique comme cause ou comme agent de contagion; mais, malheureusement, cet être vous manque. En attendant qu'on vous le donne, comme les Italiens vous ont donné le corpuscule du ver à soie; comme Pœllander et Braüell vous ont donné la bactéridie charbonneuse; comme les Allemands et Koch la bactéridie cultivée, ne mettez pas ces maladies dans la catégorie des parasitaires. Quoi qu'on en ait dit, elles sont sans êtres microscopiques. Si elles en avaient, mille observateurs à la fois les trouveraient et les montreraient; car les typhiques encombrent par moments les hôpitaux et les chevaux morveux courent les rues. Vous-même, vous les auriez vus, conservés, cultivés dans vos merveilleux appareils, reproduits enfin par kilogrammes ou par millions de milliards. Avec eux, vous feriez la fièvre typhoïde, la variole, la morve à volonté. Mais ils manquent. Ils manquent surtout dans cette dernière maladie, que j'ai particulièrement étudiée à ce point de vue depuis dix ans. Au moins, ils y font défaut dans le sang, dans la lymphe, dans les sérosités, dans la rate, les ganglions lymphatiques sains ou engorgés, tous liquides ou tissus doués de virulence. Les bactéridies du nez ne comptent pas plus que celles de l'atmosphère de l'écurie, puisqu'il y en a, du reste, dans le nez de tous les chevaux; elles y sont là au même titre que sous le sabot.

Tous les principes que vous invoquez peuvent être séduisants : les faits me plaisent davantage; ces faits, souvent si petits, si dédaignés, que Cuvier appelait les matériaux impérissables des sciences.

Tenez, pour vous dire toute ma pensée, vos principes ne me paraissent pas suffire à la solution des grands et difficiles problèmes sur lesquels nous discutons. Seriez-vous Descartes en personne, que je douterais de leur sûreté et de la sûreté de leur application, précisément à cause des sottises que cet admirable logicien a dites sur le terrain de la médecine, au nom même des principes dont il se croyait très-sûr, par exemple lorsqu'il s'agissait de donner un billet de logement à l'âme, d'expliquer l'action du cœur, le mécanisme des sécrétions, etc. Tous vos principes, ajoutés aux siens, ne vous feraient pas distinguer sûrement un cheval enrhumé d'un cheval morveux, et, avec leur aide seule, vous avez la prétention de trancher la question de la spontanéité de la morve et de toutes les autres maladies contagieuses! Vous allez trop loin.

Ce qu'il nous faut avant tout, ce sont les données de l'observation : les faits. Et c'est parce que je les aime que j'aime la vieille médecine dont vous annoncez la fin prochaine. Quoiqu'elle soit ancienne, elle n'est pas vieille : elle ne peut ni vieillir, ni périr, car les données de l'observation sont immuables et les faits éternels. Si elle devait périr, ce serait sous les étreintes des esprits systématiques qui la feraient sortir de ses voies, comme elle en est sortie au temps de la chémiatrie, de l'iatromécanicisme, de l'animisme à archées, de l'animisme stahlien.

Mais enfin, si j'étais fondateur, grand-prêtre d'une médecine nouvelle, telle que la microbiatrie naissante; si j'étais sûr de sa méthode, de ses principes, je ferais, dans l'intérêt de l'humanité, un *Syllabus* de ses dogmes; je fulminerais l'anathème sur tous les dissidents; je crierais :

Anathème à quiconque ne croit pas que les maladies contagieuses sont dues aux vibrions, aux bactéries, aux bactéridies, aux corpuscules de Cornalia ou autres!

Anathème à quiconque croit l'organisme, par ses propres perturbations ou sous l'influence des causes extérieures, capable d'engendrer une maladie virulente!

Anathème à qui croira à un agent virulent autre que le proto-organisme, à un pouvoir virulent autre que la puissance infinie des êtres microscopiques!

Anathème à qui doutera de la présence de la bactéridie dans le cadavre putréfié ou autour du cadavre, de sa multiplication dans le sol par millions de milliards, de sa dissémination dans l'atmosphère, de sa conservation indéfinie dans toutes les provinces où règnent les maladies charbonneuses!

Anathème à qui soutiendra que le ganglion devient virulent avant l'apparition de la bactéridie dans son tissu; qu'un oiseau peut demeurer réfractaire au charbon, quoique refroidi de 1 à 2 degrés!

Anathème à qui doutera qu'une plaie exposée au contact de l'air puisse résister à la putridité, et guérir sans pansement ouaté ou sans applications antiseptiques!

Anathème à qui dira : L'urine devient ammoniacale dans la vessie malade sans qu'un vibrion soit porté dans ce réservoir par une sonde ou y arrive, de son propre mouvement, par la voie du canal de l'urèthre!

Anathème à qui parlera des ravages actuels de la maladie des vers à soie, et à qui doutera de l'extinction complète de cette maladie par l'exclusion des graines corpusculeuses!

Anathème à qui osera prétendre que la respiration est autre chose qu'une simple fermentation dans laquelle la cellue joue le rôle rempli ailleurs par le vibrion ou la levûre de bière!

Anathème à qui continuera à penser qu'une fermentation peut s'opérer dans l'être vivant ou à l'extérieur sans l'intervention des organismes microscopiques!

Anathème à qui affirmera la putréfaction du cerveau dans le crâne intact, ou celle des tissus vivants dans le pied du cheval, sans donner la preuve que le vibrion septique n'a pas traversé la boîte crânienne ou le sabot, pour se rendre aux parties molles putrescibles!

Anathème à qui soutiendra que tous les œufs peuvent se putréfier sans avoir reçu un vibrion dans l'oviducte avant la formation de la coquille!

Anathème à qui croira le raisin apte à donner du vin ou de l'alcool sans l'intervention d'une moisissure que la terre recèle en hiver et qu'elle verse dans l'atmosphère à compter du mois d'août ou des premiers jours de septembre!

Enfin, anathème à la vieille médecine, à tous ses faux principes, à ses méthodes incorrectes, à ses dogmes surannés!

Anathème à tous les maîtres qui enseignent ces doctrines subversives, aux disciples qui les suivent et aux malades qui ont la simplicité d'en réclamer l'assistance!

M. Pasteur. — Dans la longue et confuse lecture que l'Académie vient d'entendre, M. Colin a touché à tant de choses, que l'objet du débat a pour ainsi dire tout à fait disparu. Je ne tomberai point dans le piége dressé pour masquer le sujet aux yeux de l'Aca-

démie. Je dédaignerai également de répondre à tout ce qu'il a plu à M. Colin d'amasser de fantaisies à côté de la question.

Je laisse donc de côté l'inutile discussion des circonstances qui ont induit en erreur M. Colin, lorsque, l'an dernier, il s'est avisé de contredire les faits relatifs au charbon des poules.

Je laisse également de côté la question du virus charbonneux, en faisant remarquer seulement que M. Colin, d'après l'aveu qu'il vient de faire, entend bien ne pas se rendre devant la Commission qui a été nommée à l'effet de juger son assertion. Vouloir, comme il en manifeste la prétention, que la Commission se substitue à lui-même et contrôle son dire, sans sa participation, n'est autre chose qu'une fin de non-recevoir. Je n'ai pas agi de même vis-à-vis de la Commission nommée pour juger notre assertion relative au charbon des poules. La Commission avait été nommée le mardi 16 juillet de l'an dernier, et le samedi suivant, je lui présentais trois poules mortes charbonneuses. M. Colin est libre de tenir une autre conduite en ce qui concerne la Commission relative au virus charbonneux; je suis libre, à mon tour, d'en tirer cette conclusion : que M. Colin est dans l'impossibilité de donner la preuve expérimentale de son assertion, que je déclare, une fois encore, être une erreur capitale. Le virus charbonneux, c'est la bactéridie de Davaine et rien autre.

Je laisse enfin de côté ce que M. Colin a dit de prétendues erreurs historiques que j'aurais commises, relativement à la perte de la virulence charbonneuse par la putréfaction; il me suffit de faire observer que M. Colin reconnaît très-explicitement, pour qui sait entendre, que dans les quinze ou vingt pages qu'il a lues récemment devant l'Académie sur ce sujet, il a laissé croire qu'il était l'auteur de ce fait, tandis qu'aujourd'hui il avoue qu'il aurait dû nommer non-seulement Davaine, mais encore d'autres personnes, MM. Delafond et Renault.

Revenons donc au sujet du débat. Il s'agit de savoir, par exemple, si du sang charbonneux qui tombe sur de la terre y développe des germes de bactéridies que l'on peut retrouver dans cette terre plus d'une année après. J'affirme qu'il en est ainsi par les résultats positifs que nous avons obtenus, MM. Chamberland, Roux et moi. M. Colin, lui, dit que cela n'est pas. Je suis fort surpris de n'avoir pas trouvé sous la plume de M. Colin, ni ailleurs, une appréciation juste de cette proposition si vraie que des milliers de faits négatifs ne sauraient infirmer un fait positif. Le fait positif de trouver des bactéridies emporte avec lui sa propre démonstration. A moins qu'on ne dise qu'un malfaiteur a introduit, à notre insu, des germes de charbon dans nos vases, je ne vois pas comment on pourrait nier qu'il y a bien réellement des germes de bactéridies dans la terre, puisque, avec cette terre, nous donnons le charbon à des animaux sains. Tout autres sont les résultats négatifs de M. Colin. Que prouvent ces résultats négatifs? Une seule chose, savoir, que *dans les conditions où M. Colin a opéré*, il n'a pas trouvé de virulence charbonneuse. Mais le résultat négatif qu'il obtient, fût-il répété par lui un million de fois, est évidemment solidaire de toutes les causes d'erreur qui peuvent masquer la présence de la bactéridie. Ces causes sont nombreuses; il en est de connues : par exemple, la possibilité d'un développement d'organismes autres que la bactéridie et qui étoufferaient celle-ci. M. Colin ne s'est nullement préoccupé des causes d'erreur dont je parle. Le raisonnement que je fais pour M. Colin ne peut pas le moins du monde être appliqué à mon assertion, qui porte avec elle sa démonstration : car, encore une fois, il est évident que l'on ne peut pas tuer par la bactéridie sans avoir entre les mains la bactéridie. Sans doute, M. Colin pourrait objecter que nous croyons avoir le charbon sous les yeux, tandis que c'est une autre maladie. Ceci serait la négation de notre expérience; mais ce n'est pas là la situation qu'a prise M. Colin : car, s'il l'eût prise, j'aurais immédiatement, suivant mon usage antérieur, demandé la nomination d'une Commission, afin de répéter devant elle l'expérience en litige, et j'aurais facilement contraint de nouveau M. Colin de signer un procès-verbal condamnant l'erreur qu'il aurait commise.

M. Bouillaud a parlé de résultats négatifs qui peuvent devenir des résultats positifs; rien de plus juste, mais à une condition : c'est qu'on aura démontré qu'aucune circon-

stance quelconque dans l'expérimentation n'a pu faire que le résultat ne soit pas négatif. Dans ce dernier cas, le résultat négatif deviendrait un fait réel, positif, parce qu'il serait démontré que ce fait négatif ne peut pas être autre qu'il n'est. Les résultats négatifs de M. Colin n'ont pas du tout ce caractère, et je répète qu'ils ne prouvent qu'une chose : C'EST QUE DANS LES CONDITIONS OU IL A OPÉRÉ, il n'a pas aperçu la bactéridie, ni ses effets.

Non-seulement M. Colin n'a pas réussi à trouver la virulence charbonneuse quand elle existe, mais il prétend donner *le pourquoi* de ses insuccès. Il ignore que ce qui peut tuer la bactéridie filiforme respecte souvent ses corpuscules-germes ; il ignore que c'est le cas de la putréfaction, de la chaleur, de l'alcool, etc... Enfin, dans cette discussion, sur tous les points essentiels, M. Colin est dans l'erreur, outre que sa méthode de raisonnement et d'expériences est des plus défectueuses.

Tout ce qui précède est si vrai, que j'ai la parfaite conviction que si je remettais à M. Colin un échantillon de cette même terre qui, convenablement traitée, permet d'inoculer le charbon, M. Colin serait dans l'impossibilité d'obtenir ce résultat en suivant la méthode qu'il a suivie.

En résumé, M. Colin s'est trompé. Il n'a pas su reconnaître la présence des germes du charbon là où ils existent, et, suivant son habitude, il a voulu en faire une arme contre des observateurs plus heureux que lui, qui l'auraient facilement éclairé sur ses méprises, s'il eût pris la peine de les consulter.

Quant à cette longue théorie de la spontanéité des maladies infectieuses, que M. Colin vous a exposée en terminant, je ne m'y arrête pas, et je me borne à faire observer à notre illustre confrère, M. Bouillaud, qu'il peut se convaincre, une fois de plus, qu'il existe des partisans de la spontanéité des maladies transmissibles, j'entends de la spontanéité vraie, c'est-à-dire d'une spontanéité créée de toutes pièces par l'organisme.

M. BOUILLAUD. — Si MM. Pasteur et Colin arrivent à des résultats si différents, c'est qu'ils n'emploient pas la même méthode dans leurs expériences : or, la bonne méthode est celle qui consiste à bien observer et à bien raisonner ; on ne doit jamais perdre de vue ce principe.

Quant à la spontanéité des maladies contagieuses, qui fait également le sujet de la discussion, on ne saurait nier qu'elle ne compte en France qu'un petit nombre de partisans.

---

## Étiologie du charbon. — Observations au sujet du procès-verbal de la séance du 18 novembre (1).

M. PASTEUR. — M. Colin n'ayant pas asisté à la dernière séance, j'ai dû remettre à aujourd'hui le complément d'observations que j'avais à présenter au sujet de la lecture de notre confrère. Sur le point en litige de la présence ou de l'absence des germes du charbon dans la terre qui a été souillée de débris charbonneux, j'ai déjà répondu de manière à satisfaire les esprits les plus prévenus.

L'Académie connaît l'origine de cette discussion. Je la rappelle en peu de mots. A la séance du 14 octobre dernier, M. Colin a fait une lecture sur l'étiologie du charbon. La principale conclusion de ces expériences était : « Les eaux chargées de sang, de débris de rate....., les terreaux obtenus en stratifiant du sable, de la terre, du fumier, avec des débris charbonneux rapportés de Chartres, n'ont jamais (par l'inoculation) provoqué la moindre manifestation de nature charbonneuse. » Dès lors M. Colin ne peut croire à l'existence des germes du charbon dans la terre des pays à charbon, et l'idée d'un virus spontané le poursuit toujours. Huit jours après, à la séance du 21 octobre, en mon nom et au nom de MM. Chamberland et Roux, je vous communiquais un court résumé d'expériences, également sur l'étiologie du charbon, problème dont je poursuis la solution dspuis deux ans. Mes résultats étaient opposés à ceux de M. Colin, et voici comment, en terminant ma lecture, j'ai signalé ce désaccord : « Si, dans la dernière séance, M. Colin

(1) Séance du 2 décembre.

vous a communiqué des expériences de même ordre que celles qui précèdent en arrivant toujours à un résultat négatif, il faut l'attribuer principalement à la difficulté de mettre en évidence la présence des germes de bactéridie dans le sol. » Certes, on ne saurait contredire avec plus de ménagement et de courtoisie. L'erreur est une des formes de la pensée. Le travail et la bonne foi la sanctifient, si j'ose ainsi parler; elle est le fruit d'un effort, et tout effort est digne de respect. Je ne me suis jamais départi de ces principes quand j'ai eu à signaler une erreur. Pourquoi donc ces accusations de grande sévérité dans la discussion qui me sont reprochées quelquefois et que je suis loin de mettre en doute? Je vais vous le dire; mais d'abord je poursuis mon récit. A la séance du 4 novembre, M. Colin nous a fait une nouvelle lecture. Cette fois, non-seulement il persiste dans ses conclusions, mais il a, en outre, la prétention de démontrer que les résultats négatifs de sa première lecture étaient obligés, parce que la virulence charbonneuse s'éteint en quelques jours et, qu'en conséquence, la terre ne peut en receler les germes. Cette nouvelle lecture devenait la condamnation irréfléchie de mes propres conclusions qui étaient indiscutables, puisqu'il serait impossible de faire sortir d'une terre le charbon sans que le charbon fût dans cette terre, et que des résultats négatifs ne peuvent infirmer des résultats positifs. Dès lors, il ne s'agissait plus ici de l'erreur inconsciente d'un travail de bonne foi; c'était la vérité démontrée qu'on voulait obscurcir, et je ne devais plus être qu'un savant qui doit la défendre de toute son énergie, sans pitié ni merci pour les faux-fuyants et les échappatoires d'un collègue cherchant dans une contradiction éphémère une vaine satisfaction d'amour-propre.

Puisqu'il a plu à M. Colin de revenir sur les discussions qu'il a déjà, d'une manière si malencontreuse, soulevées antérieurement, je vais en prendre occasion pour dénoncer ces faux-fuyants par lesquels il cherche à apporter la confusion dans les questions les plus lucides.

C'est d'abord à propos de la facilité avec laquelle on rend efficace l'inoculation du charbon aux poules, en refroidisssant celles-ci. A la séance du 9 juillet de l'an dernier, après avoir raconté qu'il n'avait pas réussi à donner le charbon aux poules en les refroidissant, M. Colin eut la hardiesse de s'exprimer ainsi : « J'aurais été bien aise de voir les bactéridies dans la poule morte, que M. Pasteur nous a présentée sans la sortir de sa cage et qu'il a remportée intacte, au lieu de nous rendre témoins de l'autopsie et de l'examen microscopique. »

Je répondis à cette imputation presque calomnieuse en demandant immédiatement la nomination d'uue Commission qui fut composée de MM. Davaine, Bouley, Vulpian, Colin et Pasteur, et dès le samedi, c'est-à-dire après trois jours seulement, tant il est facile de rendre les poules charbonneuses, je présentai à la Commission trois poules mortes charbonneuses. A la séance du mardi suivant, le rapport de la Commission était lu à l'Académie. De ce rapport j'extrais ce passage :

« La Commission a constaté, d'un commun accord, les faits suivants :

« 1° Au foyer de l'inoculation : infiltration séreuse; très-belles et très-nombreuses bactéridies;

« 2° Tissus de la crête : bactéridies très-pâles, constatées par tous les membres de la Commission;

« 3° Sang d'une veine extérieure, loin du point de l'inoculation : nombreuses et très-belles bactéridies;

« 4° Sang du cœur : très-belles bactéridies, paraissant en même nombre que dans la veine sous-cutanée sur le sang de laquelle l'inoculation avait porté.

« Après ces constatations, M. Colin a déclaré qu'il était inutile de procéder à l'autopsie des deux autres poules, celle qui venait d'être faite ne pouvant laisser aucun doute sur la présence des bactéridies charbonneuses dans le sang d'une poule inoculée du charbon et mise ensuite dans les conditions que M. Pasteur a déterminées pour que l'inoculation devienne efficace.

« La poule n° 2 a été livrée intacte à M. Colin pour servir aux examens et aux expériences qu'il croirait devoir faire à Alfort.

« Ont signé : G. Colin, H. Bouley, C. Davaine, L. Pasteur, A. Vulpian. »

Que fit alors M. Colin pour essayer de guérir la blessure que venait de lui faire le rapport de cette Commission, blessure au-devant de laquelle il avait couru si étourdiment? Car, ainsi que je l'avais dit à la séance du 19 juillet et à la séance du 30 avril 1878, rien n'est plus facile que de refroidir les poules en faisant plonger la partie inférieure du corps dans de l'eau à 25 degrés. M. Colin prétexta que c'était ma faute s'il n'avait pas réussi à donner le charbon aux poules. « Vous n'aviez pas tout dit (c'est ainsi qu'il s'exprime dans sa dernière lecture) : ce que vous oubliez de nous apprendre était la condition même de la réussite de l'expérience. Vous deviez ajouter : Ce n'est pas assez d'abaisser la température de 1, 2 degrés, de l'amener au niveau de celle des animaux qui contractent le charbon ; le refroidissement doit être énorme, soit de 4, 5, 6 degrés et coïncider avec l'abstinence, avec la douleur produite par une attitude forcée, par une agitation énervante et, en un mot, avec un épuisement qui, à lui seul, suffirait pour tuer. Du premier coup d'œil, dans votre laboratoire, j'ai trouvé la cause de mon insuccès ; j'ai vu comment vos poules étaient garrottées sur une planche, les ailes et les pattes clouées ; j'ai vu ces pauvres bêtes dans les attitudes forcées qui déterminent la syncope, refusant de manger et même ne digérant plus le repas pris avant le bain ; je les ai vues exténuées à la suite de secousses incessantes, inanitiées et mourantes au moment où elles devenaient la proie de la bactéridie. Leur supplice m'a paru si compliqué que je n'ai pu et ne puis encore comprendre comment, en bonne logique, l'aptitude à contracter le charbon est donnée à la poule par le seul abaissement de la température. »

Tout cela est un roman imaginé à plaisir : il est vraiment plaisant de voir un médecin-vétérinaire s'apitoyer sur le sort de poules, auxquelles on a lié les ailes et les pattes, de façon à ce qu'elles ne puissent battre l'eau du bain où elles sont en partie plongées. Il est tout à fait inexact qu'il faille un refroidissement aussi intense que le dit M. Colin. Il est non moins inexact que les poules soient à l'abstinence et refusent de manger ; si on leur présente du grain dans la main, elles le prennent avec avidité. Il est faux également que les ailes et les pattes soient clouées. Enfin, et surtout, nos expériences au début furent toujours faites comparativement avec des poules liées de la même façon, placées le même temps dans le bain, mais non inoculées, et celles-ci, une fois rendues libres, allaient et venaient sans manifester le moindre malaise, si ce n'est un peu d'engourdissement dans les jambes pendant une heure ou deux.

Voici, dans un autre sujet, un autre faux-fuyant par lequel M. Colin voudrait échapper à l'étreinte de la discussion. Il s'agit de l'existence prétendue d'un virus charbonneux annoncé par lui sans la moindre preuve sérieuse. Quelle enviable et importante découverte ce serait dans l'état actuel de la science! Mais j'ai porté à M. Colin le défi de prouver son assertion, parce que la bactéridie de Davaine suffit à rendre compte de tous les faits. Sur ma demande encore, une Commission a été nommée pour décider dans le débat. Or, M. Colin se refuse obstinément à comparaître devant cette Commission, et voici comment il essaye de justifier son abstention :

« .....La Commission peut s'édifier elle-même si elle y attache quelque importance. Elle compte des expérimentateurs habiles pour lesquels les combinaisons les plus savantes ne sont que des jeux : M. Moreau, M. Bouley, disciples ou successeurs de M. Bernard, à qui mon concours serait d'une mince utilité. En mon absence, ces messieurs regleront plus aisément leur programme. Une séance de vingt-quatre à quarante-huit heures suffira pour tout décider. »

Ce n'est pas moi qui me laisserai prendre à ce ton dédaigneux et désobligeant. De ce passage je ne retiens qu'une chose, c'est qu'*une séance de vingt-quatre à quarante-huit heures suffirait pour tout décider.* Comment! vous pouvez en vingt-quatre ou quarante-huit heures donner à une Commission d'hommes compétents, choisis dans le sein de cette Académie, la démonstration d'une grande découverte et vous vous y refusez! Comment! vous pouvez

me confondre et prendre votre revanche de la poule charbonneuse et vous vous y refusez ! Vous êtes donc sans conviction sur l'existence de ce virus. Eh bien, oui, vous êtes sans conviction; vous l'avez imaginé ce virus, vous l'avez inventé uniquement pour tenter de mettre d'accord vos opinions d'aujourd'hui avec celle que vous professiez lorsque vous contredisiez vainement autrefois les remarquables observations du docteur Davaine. Vous ne vouliez pas alors de la bactéridie. Vous êtes bien obligé de l'admettre aujourd'hui, seulement vous ajoutez : « Elle n'est pas seule la bactéridie, il y a à côté d'elle un virus charbonneux. » Je le répète, je vous mets au défi d'en donner la preuve, vous qui assurez cependant qu'il ne faudrait que vingt-quatre ou quarante-huit pour produire votre démonstration devant des juges autorisés.

Et maintenant l'Académie veut-elle savoir ce que pense M. Colin de son contradicteur, défendant pied à pied la vérité et ne voulant pas la laisser obscurcir par des hypothèses sans valeur ou des expériences confuses? « M. Pasteur, dit-il, est bien difficile, à tel point qu'il ne peut s'entendre avec personne sur les procédés à suivre pour arriver à une solution quelconque. D'abord, M. Pasteur n'aime pas les procédés simples. Vous l'avez vu pour la poule : le bain froid ne lui suffit pas; il y ajoute le supplice de la claie, celui de l'inanition. » J'ai dit tout à l'heure combien cette assertion était inexacte.

M. Colin est bien autrement habile : il refroidit les poules de telle sorte qu'il ne peut reproduire cette expérience capitale de la réceptivité pour une maladie contagieuse communiquée à un animal tout à fait réfractaire par le seul fait d'un abaissement de température, expérience dont l'importance n'a échappé à personne, tant en France qu'à l'étranger.

M. Colin, mécontent de ce qu'il appelle mes procédés compliqués, a l'obligeance de me donner une leçon sur ce point de la simplicité dans l'expérimentation : « S'il s'agit, dit-il, d'employer une urine neutre à telle ou telle expérience, M. Pasteur, au lieu de prendre cette urine dans les conditions où elle est à cet état sur l'homme ou sur les animaux, calcule à perte de vue pour déterminer le chiffre de centimètres cubes d'une solution alcaline qu'il faut pour en neutraliser un volume donné. »

Me voit-on, au lieu d'ajouter un peu d'eau de potasse à une urine acide, pour me procurer une urine neutre, me voit-on cherchant dans les hôpitaux un malade à une urine neutre? C'est là ce que M. Colin appelle simplifier une méthode !

M. Colin jette alors en passant l'histoire du docteur Bastian, qu'il ignore absolument et qu'il ne craint pas de préjuger avec cette hardiesse d'imputation dont j'ai tout à l'heure donné un exemple, lorsqu'il m'accusait d'avoir remporté, sans en faire l'autopsie, une poule morte charbonneuse. Je vais vous la dire à mon tour dans toute sa vérité, cette histoire du docteur Bastian qui est peu connue du public scientifique.

M. Bastian professe à Londres, dans une des principales Universités de cette ville, la spontanéité de toutes les maladies. La génération spontanée, proprement dite, se trouve dès lors être une des opinions favorites de l'auteur. Tant que les écrits du docteur Bastian ont occupé les sociétés savantes de l'Angleterre, je n'ai pas cru devoir me distraire de mes études pour les réfuter. Mais un jour le docteur Bastian écrivit à l'Académie des sciences qu'il avait trouvé les conditions physico-chimiques nécessaires et suffisantes pour faire apparaître des organismes microscopiques dans de l'urine neutralisée par la potasse et portée à 50 degrés. Moi qui cherche depuis si longtemps la génération spontanée, je m'empressai de répéter l'expérience du docteur anglais, mais je vis que le résultat en était erroné, comme tant d'autres ayant le même objet. Je signalai les causes d'erreur de l'expérience, et je montrai que celle-ci, rigoureusement faite, ne donnait jamais le résultat annoncé par le docteur Bastian (1). Il répliqua; je répliquai de mon côté, et, en fin de compte, j'agis comme avec M. Colin, je demandai la nomination d'une Commission soit à Londres, soit à Paris, qui déciderait entre M. Bastian et moi. Le docteur Bastian accepta loyalement une Commission prise dans le sein de l'Académie des sciences

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 429, septembre 1877, p. 961.

de Paris. Elle fut composée de MM. Dumas, Boussingault, Milne-Edwards. Avec l'agrément préalable du docteur Bastian, mon laboratoire fut choisi pour le théâtre des observations, mais lorsqu'on en vint à déterminer le programme qu'il fallait suivre, le docteur Bastian éleva la plus singulière des prétentions : « Je ferai mon expérience, dit-il, M. Pasteur fera la sienne et la Commission rédigera son rapport. » On discuta longtemps sur cette étrange proposition. Enfin M. Dumas prit la parole, et je crois entendre encore ce langage si clair et cette parole persuasive que vous connaissez tous :

« Vous, dit-il, Monsieur Bastian, vous avez écrit à l'Académie et exposé dans les *Comptes-rendus* de ses séances, une expérience dont vous avez fait connaître le résultat. La Commission ne suspecte en rien la loyauté de vos déclarations; elle est convaincue que si vous reproduisiez devant elle votre expérience, vous obtiendrez le résultat que vous avez annoncé. M. Pasteur, de son côté, a fait votre expérience à sa manière, et il en a annoncé également le résultat dans les *Comptes-rendus* de l'Académie. La Commission ne suspecte pas davantage sa parfaite honnêteté et elle est bien persuadée que, en reproduisant devant elle l'expérience qu'il a décrite, le résultat sera celui qu'il a indiqué. Mais ce résultat est contradictoire de celui que vous obtenez. L'Académie, en nous chargeant de lui rendre compte du débat, nous demande de l'éclairer sur les circonstances qui amènent cette opposition entre vos expériences respectives. L'Académie désire savoir pourquoi deux expérimentateurs également exercés, reproduisant la même expérience, l'un à Londres, l'autre à Paris, arrivent à des résultats contradictoires. En conséquence, le travail de la Commission doit consister : 1° à prier M. Bastian et M. Pasteur de vouloir bien reproduire séparément l'expérience en litige; 2° la Commission, après avoir délibéré sur les causes d'erreur qu'elle aura pu saisir dans le dispositif expérimental de chacun de vous, se réserve le droit de vous demander telle ou telle modification qu'elle jugera convenable; 3° après s'être ainsi éclairée, la Commission fera son rapport et viendra le lire devant l'Académie. »

Le docteur Bastian persista dans sa manière de voir. Alors M. Dumas et M. Milne Edwards (M. Boussingault était absent) se retirèrent.

Le docteur Bastian resta seul au laboratoire où j'essayai de lui faire comprendre combien il avait tort de vouloir ainsi lier les mains de la Commission. Le soir, je crois, il écrivit à M. Dumas pour lui présenter des excuses et le supplier de vouloir bien accorder une nouvelle séance de la Commission dans mon laboratoire. Cette réunion eut lieu avec la présence de M. Van Tieghem, qui avait été nommé par l'Académie dans l'intervalle pour remplacer M. Boussingault, éloigné de Paris. Il ne fut pas davantage possible de s'entendre.

M. Bastian vint, pendant le restant de son séjour à Paris, passer, à diverses reprises, plusieurs heures dans mon laboratoire. Je le questionnai sur la manière dont il faisait son expérience; de mon côté, je lui fis connaître les précautions que je prenais pour éviter toute cause d'erreur. Dans le cours de ces conversations longues et courtoises, je saisis facilement le point faible de son travail. « Flambez-vous vos vases, lui dis-je, avant de vous en servir ? » Il me répondit qu'il ne l'avait jamais fait. Alors, après lui avoir montré le fourneau à gaz et à air chaud dans lequel nous pratiquons journellement ce *flambage* dans mon laboratoire : « Retournez à Londres, lui dis-je, mon cher confrère, et refaites votre expérience sous la dernière forme que vous lui avez donnée, sans autre changement que celui de flamber vos vases préalablement, et vous obtiendrez dix fois sur dix, cent fois sur cent, exactement le résultat que j'obtiens moi-même. » Je n'ai pas entendu parler depuis du docteur Bastian, et je suis bien persuadé qu'il ne croit plus à la génération spontanée dans son expérience.

Toutes les eaux communes contiennent en suspension des germes d'organismes microscopiques, germes qu'elles prennent principalement aux terres avec lesquelles elles ont été en contact avant de se réunir en ruisseaux, en rivières, en fleuves. Il n'y a que les eaux de sources qui ont filtré à travers des épaisseurs de terrain, qui soient absolument pures. On peut lire à ce sujet la note que j'ai publiée dans les *Comptes-rendus de l'Académie*

*des sciences*, en mon nom et au nom de M. Joubert (1). Toutes les terres et toutes les eaux contiennent notamment les germes du *bacillus subtilis*, qui peut vivre et se développer à la température de 50 degrés centigrades, et dont les corpuscules-germes résistent à l'eau bouillante. Un vase, un tube, une cornue que vous prenez sur la planche de l'égouttoir d'un laboratoire, sont couverts de ces germes en suspension dans l'eau, notamment du germe de l'organisme que je viens de nommer, et qui apparaît ordinairement dans l'expérience qu'avait imaginée le docteur Bastian (2).

Je passe à quelques autres récriminations de M. Colin. « Les méthodes de M. Pasteur, dit-il, sont si compliquées, si difficiles qu'elles restent inaccessibles au commun des expérimentateurs; les plus habiles même n'y atteignent pas. Ainsi personne n'est en mesure ni de répéter, ni de contrôler les expériences de l'Ecole normale, sinon par d'autres méthodes qui passeront pour défectueuses si elles ne confirment pas les données des premières. Voyez si Pouchet, si Cl. Bernard, si M. Frémy ou M. Berthelot ont pu sur un point un peu important se mettre d'accord avec leur savant adversaire. Toutes les questions jetées entre eux sur le tapis sont demeurées litigieuses. »

Mes méthodes sont inaccessibles! Comme on se juge mal soi-même, grand Dieu! Je croyais vraiment avoir quelque renom pour la simplicité et la rigueur des méthodes expérimentales. L'indulgence des savants et des Académies me l'avait du moins persuadé. Malgré les dénégations de M. Colin, j'espère que ce jugement indulgent n'est pas sans quelque vérité.

Et en effet, vous parlez de M. Pouchet! Est-elle donc compliquée et inaccessible cette expérience du ballon à col recourbé et ouvert, mais qui plonge vers le bas et où peuvent se maintenir sans altération une foule d'infusions parce que, malgré l'entrée possible et la sortie de tout ce que l'air renferme, les poussières qu'il tient en suspension ne peuvent pénétrer? Est-elle donc inaccessible et compliquée, cette autre expérience complémentaire analogue et plus démonstrative encore contre la théorie de la vie spontanée, qui consiste à exposer au contact de l'air privé de germes du sang, de l'urine, tels que ces liquides sortent de la veine, de l'artère ou de la vessie?

Vous parlez de M. Frémy, qui affirme que les moûts sucrés naturels, le moût de raisin, notamment, contiennent des matières albuminoïdes hémiorganisées, qui s'organisent en cellules de levûre au contact de l'air quand le raisin est écrasé. Pour renverser cette hypothèse, est-elle inaccessible et compliquée cette expérience qui consiste à prendre du moût directement dans un grain de raisin, dans une pêche, dans une poire, etc., et d'exposer ces moûts à l'air pur, c'est-à-dire privé de tous les germes de l'atmosphère ou de la surface des fruits dont il s'agit, et de montrer que la fermentation est impossible, aussi bien que la formation des cellules de levûre?

Vous parlez de Bernard et de M. Berthelot! Est-elle donc inaccessible et compliquée cette expérience à la suite de laquelle j'ai apporté ici même, d'une vigne du Jura, un pied de vigne chargé de belles grappes de raisin mûr qui ne pouvaient fermenter, parce que je les avais recouvertes de coton au moment où le raisin était encore en verjus et ne portait à la surface de ses grappes aucune trace de germes de levûre?

Dans sa longue et confuse exposition, M. Colin vous a développé ses vues sur la spontanéité générale et universelle de toutes les maladies transmissibles.

Mes vues à ce sujet sont bien différentes; j'ai fait un jour dans une de nos séances (16 juillet 1878) cette déclaration : J'ai cherché pendant vingt ans la génération spontanée et ma conclusion a été que cette doctrine est chimérique. Aujourd'hui, et depuis quelques années déjà, je cherche la génération spontanée d'une maladie transmissible. Je n'oserais

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1877, p. 322.

(2) Je fais remarquer en passant qu'en me servant ici de la dénomination de *bacillus subtilis*, empruntée à la nomenclature du docteur Cohn, je suis loin de partager l'opinion de ce savant naturaliste au sujet de l'identité de cet organisme, qui est essentiellement aérobie, avec le vibrion que j'ai signalé être le ferment de la fermentation butyrique et qui est anaérobie. Le *bacillus subtilis* n'est pas un ferment proprement dit. Sur plusieurs autres points, la nomenclature du docteur Cohn laisse à désirer, notamment dans le rôle qu'il fait jouer au *bacterium termo* dans la putréfaction.

pas dire que cette recherche sera stérile comme la précédente, parce que je n'ai pas accumulé encore des faits assez nombreux; mais je me crois autorisé suffisamment à répéter ce que je vous ai dit dans la séance du 11 novembre : La doctrine de la spontanéité des maladies transmissibles est une doctrine qui vieillit, qui chancelle et succombe, tandis que la théorie des germes est pleine de vie et d'avenir. Non moins qu'à notre illustre confrère M. Bouillaud, la contradiction sur ce point me paraît impossible. A quel signe, en effet, reconnaître qu'une doctrine scientifique est caduque? Elle a ce caractère toutes les fois qu'elle n'affirme pas, sans cesse pour ainsi dire, sa jeunesse par sa fécondité. La vérité est toujours jeune et toujours féconde; l'erreur est toujours stérile. Où trouver aujourd'hui un fait démontré de virulence spontanée, créée par l'organisme? Je n'en connais pas. J'entends bien que vous faites ce raisonnement : Quoi ! l'organisme est si puissant ! Il ne pourrait faire un virus charbonneux, un virus morveux, un virus syphilitique, lui qui fait des spermatozoïdes et des globules du sang ! Ne discutons pas sur des forces occultes. Ce pouvoir de l'organisme, je lui demande de s'affirmer entre vos mains ou dans d'autres mains par la production spontanée d'un contage doué de propagation successive, à la manière des êtres vivants grands ou petits. Je n'ai pas encore vu se produire ce fait, qui serait grandiose. Au contraire, la théorie des germes me fait assister presque chaque jour à sa fécondité, depuis qu'elle sert de guide à mes observations.

Il a plu à M. Colin de terminer ainsi sa lecture :

« Si j'étais fondateur, si j'étais grand prêtre d'une médecine nouvelle, telle que la *microbiatrie* naissante, si j'étais sûr de ses méthodes, de ses principes, je ferais dans l'intérêt de l'humanité un *Syllabus* de ses dogmes, je fulminerais l'anathème sur tous les dissidents; je crierais : Anathème..... »

Suivent quinze alinéas, visant à l'esprit et commençant tous par ce grand mot d'ANATHÈME. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

Lorsque dans une discussion scientifique sérieuse un des contradicteurs en est à recourir à ces façons de parler, j'estime qu'il n'est plus un homme libre, c'est-à-dire un homme que ne domine pas la passion. Mais entre M. Colin et moi, ce n'est plus la forme du discours qui importe, c'est le fond, c'est l'intention qu'il faut interroger. L'intention de M. Colin est visible pour tous : son désir serait de réussir à jeter de la défaveur sur bon nombre de travaux qui ne sont pas en cause, en y comprenant même les maladies du ver à soie qu'il ne connaît pas. Je le préviens obligeamment que ces travaux défient ses critiques, autant que plusieurs des siens défient peu les miennes. Je le lui prouverai quand il le voudra pour d'autres de ses travaux que ceux que j'ai passés en revue et que j'ai déjà démontrés être inexacts.

Certes, je ne demanderai pas à l'Académie le temps de discuter devant elle les quinze *anathèmes* de notre collègue; il y faudrait passer un temps dont elle ne peut disposer et c'est sur cette difficulté sans doute qu'a compté M. Colin pour faire impunément son énumération. Si je me trompe, si M. Colin a été sincère, il a un moyen simple d'éclairer l'Académie sur ce qu'il a voulu dire : qu'il prenne dans ses quinze *anathèmes* un point, une expérience, un groupe d'expériences ou d'assertions et qu'il veuille bien en porter la discussion devant l'Académie. Il me trouvera prêt à lui répondre.

La passion n'a jamais apparu plus évidente sous la plume de M. Colin que dans une toute petite phrase incidente dans laquelle il ose revendiquer pour deux auteurs allemands, MM. Pollender et Braüell, la priorité de la découverte de la bactéridie.

J'ai déjà antérieurement fait observer que la présence de la bactéridie dans le sang des moutons charbonneux appartient au docteur Davaine, qu'elle date de 1850, qu'elle est consignée dans le *Bulletin de la Société de biologie* sous les noms de MM. Rayer et Davaine, et que les travaux de MM. Pollender et Braüell sont de 1856 et 1857.

Trois choses invitaient M. Colin à l'exactitude et à la sincérité sur ce point d'histoire : le respect de la vérité d'abord; en second lieu, l'honneur de cette Académie dont M. le docteur Davaine est un des membres les plus éminents; enfin et surtout ce qui doit nous être pour longtemps encore aussi cher que la vérité et l'honneur : je veux dire le patriotisme.

# SUR LA THÉORIE DE LA SACCHARIFICATION DES MATIÈRES AMYLACÉES

Par M. Dubrunfaut.

M. Musculus a publié, en 1860, le résumé d'un travail qui a pour titre : *Remarques sur la transformation de la matière amylacée en glucose et en dextrine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série; t. LX, p. 203).

Le but principal de l'auteur de cette publication a été de controverser les théories reçues sur le mode de transformation de l'amidon en dextrine et en sucre. On admettait, généralement, que cette transformation était le résultat d'hydratations successives justifiées par les analyses comparées de l'amidon, de la dextrine et du glucose, qui était considéré à l'état cristallin, comme le dernier terme de transformation.

M. Musculus a fait, dit-il, digérer de l'amidon avec une solution de diastase à une température comprise entre 70 et 75 degrés centigrades et il a observé que, dans ces conditions, la quantité de glucose (1) qui se forme augmente jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée en bleu ou en violet par la teinture d'iode et qu'à partir de ce moment, la réaction s'arrête, quoiqu'il reste encore une grande quantité de dextrine dans le liquide, ce qu'il démontre à l'aide de la saccharification sulfurique.

En utilisant, comme moyen de dosage du glucose, le réactif cuprosopotassique, il a cru reconnaître que, dans la saccharification diastasique, il se formait seulement une partie de sucre pour deux parties d'une dextrine qui, selon lui, résistait opiniâtrement à la réaction.

Il dit en outre avoir observé des faits de même ordre dans la saccharification sulfurique.

Il tire ensuite de ses expériences et de ses observations les conséquences suivantes :

« 1° Dans la fabrication du glucose, si l'on regarde la réaction comme terminée, quand la teinture d'iode ne bleuit plus la liqueur et qu'il n'y a plus de précipité avec l'alcool, une grande quantité de dextrine reste mélangée avec le sucre, et comme ce corps ne fermente pas avec la levûre, il cause un grand préjudice au consommateur. Il faut donc que les fabricants, s'ils veulent obtenir un bon produit, emploient une température plus élevée, en vase clos, en laissant en contact plus longtemps ;

« 2° La grande résistance que la dextrine présente à l'action de l'acide sulfurique dilué peut offrir un moyen de doser facilement un mélange de sucre de cannes et de dextrine; une ébullition d'une minute suffit pour modifier tout le sucre et le rendre apte à réagir sur le tartrate cuprosopotassique, quand la dextrine n'éprouve aucun changement.

» S'il y avait en même temps de l'amidon, on s'en débarrasserait par la diastase, qui n'a d'action ni sur le sucre de cannes, ni sur la dextrine.

« 3° L'énorme quantité d'orge germée que les brasseurs sont obligés d'employer pour produire un liquide peu riche en alcool trouve son explication dans la manière d'agir de la diastase; les deux tiers de l'amidon passent dans la bière à l'état de dextrine, qui, du reste, donne à cette boisson une consistance un peu gommeuse, très-recherchée par les amateurs ;

« 4° Dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, où l'on produit le sucre avec de l'orge germée, il y a une perte inévitable des deux tiers. »

Payen a réfuté les conséquences de ce travail dans le tome IV des *Annales de Physique et de Chimie*, p. 286, publié en 1865, mais il s'est attaché uniquement à ce qui concerne

(1) Notons que M. Musculus a utilisé le réactif cuprique pour effectuer ses dosages de glucose, en considérant avec affectation ce procédé comme le plus parfait. Nous verrons plus loin les conséquences de ce mode d'opérer.

l'action de la diastase en se basant sur les produits obtenus pratiquement par les distillateurs de grains.

En présence de nos travaux et de nos publications précises sur cette question, nous n'avons pas attaché une grande importance ni une grande valeur à ces publications soi-disant nouvelles, ni au point de vue de la science, qui semblait être leur but principal, ni au point de vue des applications, qui a surtout été le point de mire de nos études sur la même question.

Pour étudier et mesurer l'action de la matière active du malt sur la matière amylacée, nous avons fait usage de la fermentation alcoolique; et, dès 1823, notre premier Mémoire accusait, comme rendement de 100 kilogrammes de fécule du commerce, qui contient $^{1}/_{5}$ de son poids d'eau, il accusait, disons-nous, un rendement pratique de 29 litres d'alcool pur, soit pour 100 kilogrammes de fécule anhydre $C^{12}H^{10}O^{10}$ — 36 litres.

Nos travaux de 1830, qui ont démontré l'inanité de l'équation de Lavoisier sur le dédoublement alcoolique, comme mesure des produits de la fermentation attribuaient à 100 kilogrammes de sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, la faculté de pouvoir produire 56 litres alcool pur au lieu de 66, qu'admettent faussement les formules, soit pour 100 du glucose, $C^{12}H^{12}C^{12}$, produit par interversion 52 à 53 litres alcool pur, comme résultat possible et réel de 100 kilogrammes de glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$. (*Agric. manufacturer.*)

Les 100 kilogrammes fécule anhydre $C^{12}H^{10}O^{10}$, qui, dans nos expériences de 1823, ont produit 36 litres alcool pur, auraient dû, s'ils avaient été transformés complétement en glucose utilement fermentescible, $C^{12}H^{12}O^{12}$, produire 57 à 58 litres alcool pur, au lieu de 36 que nous avions obtenus expérimentalement. Il y avait donc eu là un déficit de $^{21}/_{57}$ sur le résultat théorique et non $^{38}/_{57}$, comme l'admet illégitimement M. Musculus.

Dans des travaux exécutés avant 1850 et dont nous avons résumé les résultats sommaires dans un brevet qui a pour date certaine le 3 août 1854, nous avons indiqué, comme suit, les rendements alcooliques industriels que nous avions pu obtenir de diverses matières amylacées à l'aide de traitements perfectionnés sous l'influence des acides.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1° | Du froment.................... | 30 à 32 | litres d'alcool pur | par 100 kilogrammes. |
| 2° | Du seigle..................... | 25 à 27 | — | — |
| 3° | De l'orge..................... | 23 à 25 | — | — |
| 4° | De l'avoine................... | 20 à 22 | — | — |
| 5° | Du sarrasin................... | 22 à 24 | — | — |
| 6° | Du riz........................ | 33 à 35 | — | — |
| 7° | Du remoulage froment......... | 15 à 16 | — | — |
| 8° | Du son de froment............ | 8 à 9 | — | — |
| 9° | De la pomme de terre......... | 8 à 9 | — | — |
| 10° | De la fécule à 20 p. 100 d'eau. | 36 à 38 | — | — |
| 11° | De noir de fécule 20 à 25..... | 20 à 25 | — | — |
| 12° | De drèches de brasserie....... | 4 à 5 | — | — |

Nous ajoutions, en outre, et cette articulation est capitale dans la discussion qui nous occupe : *Ces produits ne sont guère que les $^{4}/_{5}$ de ceux que l'on peut obtenir par le travail au malt dans les conditions que nous décrirons ci-après.*

Ainsi, on le voit, la fécule du commerce à 20 pour 100 d'eau qui nous avait donné, avant 1850, par les acides, jusqu'à 38 litres alcool pur, aurait pu nous rendre, par le travail perfectionné au malt, tel que nous l'avons spécifié en 1854, il aurait pu nous rendre, disons-nous, 47$^{lit}$.5 alcool pur par 100 kilogrammes de fécule anhydre $C^{12}H^{10}C^{10}$, au lieu de 36 qui résultait des procédés décrits en 1823; et si le rendement théorique peut, comme nous l'avons établi tout à l'heure, atteindre le chiffre de 57 à 58 litres, en admettant que toute la fécule $C^{12}H^{10}O^{10}$, soit transformée intégralement en glucose fermentescible $C^{12}H^{12}O^{12}$, il est évident que nous avions, avant 1854, c'est-à-dire plus de six ans avant la publication de M. Musculus, signalé les moyens de retirer de la matière amylacée à l'aide du travail au malt les $^{48}/_{58}$ du rendement théorique (1). Déjà, à cette époque, on pouvait,

(1) N'oublions pas qu'il ne s'agit pas ici du rendement théorique accusé par la formule de Lavoisier, mais bien d'un rendement théorique pratique, tel que nous l'avons admis et formulé en 1830. (*Agric. manufact.*)

en suivant nos instructions dans le travail des matières amylacées, obtenir une saccharification représentant les $^{85}/_{100}$ de la matière et non les $^{55}/_{100}$, comme le déduit de ses expériences M. Musculus, dans son Mémoire de 1860.

Payen lui-même, en 1865, paraissait ignorer nos travaux antérieurs à 1854 ; mais il ne pouvait ignorer ceux de 1862 et 1863 sur la maltine qui avait servi de base à un brevet pris en 1864.

Pour obtenir les résultats que nous venons d'assigner au travail au malt, voici les conditions qu'il fallait remplir selon les prescriptions de notre brevet du 3 août 1864 :

« 1° Il faut que la matière amylacée soit parfaitement transformée en empois dans une masse d'eau égale au moins à neuf ou dix fois son poids. Le globule d'amidon atteint ainsi son maximum de gonflement;

« 2° Il faut que la température d'empesage soit portée à 68 ou 70 degrés centigrades;

« 3° Il faut éviter de faire agir le malt sur l'empois de fécule à une température supérieure à 50 degrés centigrades, qui est la plus favorable, selon nous, sinon à la liquéfaction, mais, au moins, à la saccharification, qui est l'opération essentielle pour l'alcool, »

Ainsi, on le voit, dès l'année 1854, dans un brevet, que nous avons publié nous-même en mars 1856 (*Notice historique sur la distillation des betteraves*, p. 203), nous avons posé, comme base principale de saccharification par le malt, l'emploi d'une température qui n'excède pas 50 degrés centigrades, quand notre Mémoire de 1823 prescrivait impérativement et abusivement pour le même travail, une température qui pouvait atteindre 69 degrés (1).

Nous connaissions déjà très-bien, avant 1854, l'influence fâcheuse qu'exerce sur la matière active du malt une température voisine de 70 degrés, et nous en avons tiré parti dans nos travaux manufacturiers. Nous savions qu'une pareille température altèrait la matière active, de manière à en amoindrir notablement les effets utiles.

C'est, en effet, dans des recherches qui remontent à 1845 et 1846, que nous avons pu instituer et réaliser, avec une grande exactitude, une série d'expériences qui avaient pour but de reconnaître toutes les conditions les plus favorables à une bonne et complète saccharification. Telles sont : la proportion d'eau, la proportion de malt et les températures les plus favorables à de bonnes réactions. Comme moyen de mensuration et de contrôle des effets utiles, nous utilisions la fermentation alcoolique, c'est-à-dire qu'on dosait l'alcool obtenu dans des conditions diverses, ainsi que nous l'avons toujours fait depuis 1822, et cette méthode est d'autant plus rationnelle que nos recherches avaient pour objectif l'intérêt industriel de la production des alcools avec les matières amylacées.

Nous n'avons pas négligé d'utiliser les divers moyens de contrôle connus, comme la densité des moûts et surtout leurs pouvoirs rotatoires avant et après la fermentation.

Toutes les expériences en question pratiquées dans le laboratoire avec les moyens précis d'observation dont on y dispose, ont pu être faites sur la minime quantité de 10 grammes fécule par chaque expérience.

Comme nous connaissions depuis 1823 le rôle de la proportion d'eau, nous l'avons utilisée au maximum. Ainsi, les 10 grammes fécule étaient empesés dans neuf à dix fois leur poids d'eau à la température de 65 à 70 degrés centigrades. Nous utilisions pour la macération des infusions de malt épuisé à froid, de telle sorte que nous connaissions la valeur de ces liquides par rapport au poids du malt employé. Nous pouvions ainsi exprimer la proportion de ce malt en fractions de poids de la fécule, ainsi que nous l'avons toujours fait dans nos expériences. On a employé ainsi en malt depuis 25 pour 100 du poids de la fécule, comme dose minime, jusqu'à 100 pour 100 comme dose maxime.

Les volumes des liquides macérés étaient uniformément de $0^{lit}.2$ ou à peu près et on complétait exactement et uniformément ce volume avant de prendre la densité

(1) Nous avions emprunté à la pratique manufacturière ce nombre, que n'avaient pu infirmer nos expériences antérieures à 1823.

exprimée en degrés de l'aréomètre de Baumé au tempéré, puis le pouvoir rotatoire. On mettait en levûre avec $2^{gr}.5$ de ce produit et on effectuait la fermentation à une température de 25 à 30 degrés jusqu'à cessation de dégagement carbonique. Alors, on prenait de nouveau la densité Baumé au tempéré avec un aréomètre délicat et fort sensible, on mesurait la rotation et on dosait l'alcool produit avec l'alambic d'essai.

Les températures de macération les plus favorables avaient été déterminées préalablement et c'est alors que nous avons reconnu la supériorité des macérations faites à + 50 ou + 55 au plus. On a donc uniformément empesé de 65 à 70 et macéré de + 50 à + 55.

Ces données étant admises, il ne restait plus qu'à reconnaître dans ces conditions que le rôle de la proportion de malt, qui, dans nos anciennes expériences, avait été fixé à 25 pour 100 du poids de la fécule pour obtenir le rendement de 28 à 29 litres d'alcool pur par 100 kilogrammes fécule hydratée du commerce (fécule à 20 pour 100 d'eau).

Nous ne citerons de ces expériences, qui ont été fort nombreuses, que celles qui nous ont donné des résultats certains, constants et décisifs.

Une macération faite dans les conditions spécifiées avec une infusion équivalant à 25 pour 100 de malt en farine, a pu donner, grâce à la température de macération, un rendement en alcool égal à 38 litres par 100 kilogrammes de fécule hydratée, au lieu de 29 fournis par nos expériences de 1822, soit un excédant de 9 litres ou environ 30 pour 100.

La rotation initiale de la fécule dans ces conditions, qui est de 68 à 70 degrés ↑ pour 10 grammes fécule dans $0^{lit}.2$ était tombée après macération à 65 degrés. La densité Baumé, après fermentation, était devenue $^5/_{16}$ de degré et la rotation 15 degrés, ce qui prouvait à l'évidence une transformation incomplète.

La même expérience, faite dans les mêmes conditions, avec la seule différence que l'infusion de malt avait été chauffée préalablement à + 74 degrés, n'a donné que 17 litres alcool par 100 kilogrammes de fécule, et les autres expériences d'examen du moût étaient en corrélation parfaite avec ce résultat.

En répétant l'expérience à 25 pour 100 de malt et en effectuant la macération au-dessous de 50 degrés, le rendement alcoolique a pu être élevé à 43 litres d'alcool pur par 100 kilogrammes de fécule. Le moût qui pesait 1 degré $^5/_{16}$ est tombé à $^3/_{16}$ avec une rotation de 4 degrés à droite.

En effectuant la même expérience avec 50 pour 100 de malt et avec température de macération élevée à 60 ou 65 degrés, on a pu obtenir 45 litres alcool. Le moût, qui pesait 1 degré $^1/_{16}$ avant fermentation, était tombé à $^1/_{16}$ de degré avec rotation 0.

En opérant avec 100 pour 100 infusion de malt avec macération à 50 degrés, on a obtenu 49 litres alcool avec chute de densité à 0 degré Baumé et rotation à 2 degrés ↑.

On voit clairement, d'après ces résultats, qu'avec une grande proportion de malt on peut combattre les mauvaises influences d'une température trop élevée, et que le maximum d'effet représenté par le maximum de rendement alcoolique est produit avec la plus grande proportion de malt et avec la température la moins élevée. Dans ces expériences, les résultats obtenus sont, non-seulement, mesurés par le rendement alcoolique final, qui est évidemment proportionnel à la perfection de la saccharification, mais il est, en outre, justifié par la chute de densité des moûts exprimée en degrés Baumé et par l'amoindrissement ou la destruction du pouvoir rotatoire, qui accuse la transformation complète de la fécule en sucre après avoir passé par l'état de dextrine avec son pouvoir rotatoire normal.

Faut-il faire remarquer à cette occasion que tous les expérimentateurs sans exception qui, depuis nos premiers travaux, ont répété nos expériences de saccharification, y compris MM. Payen et Musculus, ont utilisé religieusement la température de 70 degrés pour la macération et que, par des motifs inconnus, ils n'ont tenu aucun compte de nos publications de 1854 et 1864 sur la saccharification des matières amylacées, soit par les acides, soit par le malt?

C'est ainsi que M. Musculus était arrivé aux résultats monstrueusement erronés, qu'il a publiés en 1860, et que nous avons reproduits ci-dessus.

Le nombre alcoolique le plus élevé que nous ayons obtenu expérimentalement dans

les conditions spécifiées ci-dessus est 49 litres par 100 kilogrammes fécule hydratée. Ce nombre représente 61 litres alcool par 100 kilogrammes fécule anhydre, ce qui dépasserait un peu le chiffre théorico-pratique de 58 litres que nous avons attribué à la fécule anhydre.

La haute dose de malt que nous avons dû utiliser pour obtenir ce rendement anormal pourrait expliquer l'anomalie en question, et si nous prenons le rendement alcoolique 49, que nous avons réalisé avec l'emploi de 50 pour 100 de malt, on retrouve à peu près exactement notre rendement théorico-pratique précis de 58 litres, qui est plus vraisemblable.

Avec 25 pour 100 de malt employés dans les conditions précisées comme étant les plus favorables, nous avons pu, avec la seule participation d'une macération faite à + 50 obtenir le rendement déjà fort remarquable de 43 litres alcool par 100 fécule hydratée, soit près de 54 litres alcool pur par 100 kilogrammes fécule anhydre; nous avons ainsi, avec une dose, en quelque sorte minime et usuelle, de malt réalisé à 10 pour 100 près notre rendement théorico-pratique.

Il y aurait bien loin de ce résultat à celui qu'a permis de réaliser notre travail de 1822, puisque le rendement industriel de la fécule commerciale porté de 29 à 43 se trouve ainsi accru de $^{14}/_{29}$, c'est-à-dire de 50 pour 100 environ.

Dans ces conditions nous serions autorisé à affirmer que l'industrie de la distillation pourrait trouver dans nos travaux les éléments de moyens de réaliser maufacturièrement à 10 pour 100 près le rendement maximum possible, ce qui est bien différent des nombres contradictoires donnés par MM. Payen et Musculus.

A une époque récente, le savant chimiste de Strasbourg a repris, en collaboration avec M. D. Gruber, le célèbre brasseur, ses anciennes recherches sur la saccharification des matières amylacées et il en a publié les résultats dans les *Annales de Physique*, t. XIV, août 1878, 5ᵉ série, p. 543.

Ce nouveau travail a pour titre : *Sur l'Amidon*. L'auteur y rappelle ses anciennes publications et ses anciennes conceptions sur la saccharification de l'amidon par le malt, qui lui avaient fait affirmer, contrairement aux idées reçues, que la saccharification ne s'effectue pas par une série de transformations isomériques de l'amidon, mais bien par un dédoublement moléculaire.

L'auteur rappelle que sa théorie a été controversée par les chimistes Payen, Béchamp, Nægeli, Philipp, Schwarzer, Schulz, Bondonneau, O'Sullivan, etc. (1).

Il paraît ignorer complétement nos travaux et nos publications sur cette question, puisqu'il ne les mentionne même pas. Cependant ces travaux avaient bien leur importance et leur valeur au point de vue purement scientifique, où s'était placé M. Musculus, et ils en avaient une culminante au point de vue industriel, qui intéressait surtout son collaborataur M. D. Gruber.

Il paraît que les chimistes cités par M. Musculus comme contradicteurs de sa théorie ne connaissaient pas plus que lui nos travaux et nos publications faites sur la question de 1840 à 1864, puisqu'ils n'en disent pas un mot. Il faut excepter, toutefois, M. O'Sullivan, qui, d'après notre communication insérée aux *Comptes-rendus* en 1847, parle de la distinction que nous avons faite entre le sucre de fécule produit par le malt et celui qui est produit par l'acide sulfurique (2).

---

(1) A ce point de vue, la publication de M. Musculus a été fort utile en faisant connaître de France les travaux de savants étrangers.

(2) L'auteur s'exprime ainsi à ce sujet (*Annales de chimie*, p. 544) :

« En 1847, M. Dubrunfaut annonça que pendant l'action de la diastase sur l'amidon il ne se forme pas de glucose, mais un autre sucre qu'il appelle maltose. La maltose, d'après ce savant, a un pouvoir rotatoire triple de celui du glucose, elle est moins soluble dans l'alcool et se transforme en glucose sous l'influence des acides minéraux étendus et bouillants.

« La maltose se forme également dans les premières phases de la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique.

« Cette découverte fut longtemps contestée; on ne crut pas à l'existence de la maltose, que l'on considéra

L'auteur croit trouver dans les travaux de ses contradicteurs des éléments justificatifs de sa théorie du dédoublement, qui, en définitive, n'est qu'une interprétation théorique des faits et rien de plus; il cite des expériences qui auraient pour but de justifier cette sorte de théorie explicative des phénomènes de la saccharification.

A cette occasion, il cite une remarque importante faite par M. O'Sullivan, sur le réactif cuprique qu'il avait employé exclusivement comme moyen de dosage du sucre dans ces expériences de 1860.

Cette curieuse remarque fait connaître une cause d'erreur énorme commise par M. Musculus. En effet, elle établit que 66 parties de glucose de malt ou maltose donnent le même titre réducteur que 100 parties de glucose normal.

Par conséquent, lorsque M. Musculus a déterminé, en 1860, la proportion de glucose formé dans ses expériences à l'aide du réactif cuprique, il a réellement obtenu et réalisé un rendement de 100 parties de glucose là où il n'en a admis que 66, avec un coefficient inexact.

On se rappelle qu'il avait conclu de ses expériences que, dans les conditions où il a opéré, il n'avait obtenu de 100 parties de fécule que 33 de glucose et 66 de dextrine.

En corrigeant ces nombres à l'aide du coefficient rectifié par M. O'Sullivan, on arrive sensiblement à une production de parties égales de glucose et de dextrine, ce qui est à peu près correct et conforme à nos anciennes expériences, qui, dans des conditions pareilles à celles qui ont été admises par M. Musculus, admettaient un rendement de 28 à 29 litres d'alcool pur.

Ainsi, on le voit, la publication de 1860 avait une base fausse, en ce sens qu'elle assignait au dédoublement admis un rapport inexact.

Dans sa dernière publication, M. Musculus cite des expériences nouvelles qui tendraient à justifier sa théorie primitive de la saccharification des matières amylacées par des dédoublements et non par des assimilations successives d'eau. Ce n'est là, en réalité, nous ne saurions trop le répéter, qu'un mode d'interprétation des faits et une simple théorie explicative, qui ne change rien aux faits eux-mêmes et au résultat final positif.

Cependant, comme fait nouveau ou prétendu tel, il cite un état particulier de la dextrine, révélé dans ses expériences, état dans lequel cette substance affectant des propriétés nouvelles serait tout à fait inattaquable par la diastase, alors qu'elle l'est par l'acide sulfurique.

Nous avons signalé un fait de même ordre ou à peu près dans notre Mémoire sur la maltine et nous l'avons fait dans les termes suivants :

« Quand on opère la saccharification avec une dose minime de malt, par rapport à la fécule (dose insuffisante), on observe que le résultat final de la réaction est d'autant plus grand que la température est plus basse, alors que l'effet peut être nul dans les limites de + 60 à + 70, ainsi que cela arrive avec emploi de 1 de malt pour 1.000 de fécule. Dans ces conditions, on observe souvent qu'une partie plus ou moins grande de l'empois échappe à la réaction, c'est-à-dire qu'il n'est même pas liquéfié, et il conserve l'état de grumeaux d'empois; mais, en général, cet effet est d'autant plus grand, toutes choses étant égales d'ailleurs, que la proportion d'eau utilisée est plus petite; ainsi avec un empois formé

---

comme un mélange de glucose et de dextrine, jusqu'en 1872 où M. O'Sullivan confirma le travail de M. Dubrunfaut et le compléta. (*Journal of the Chemical Society*, juillet, 1872.) »

Il y a là des appréciations incomplètes ou inexactes de notre Note insérée aux *Comptes-rendus* en 1847. Ce n'est pas nous qui avons dénié la qualité de glucose au sucre de malt et qui lui avons imposé le nom de maltose. Nous nous sommes bornés à faire remarquer que le glucose préparé à l'aide du malt et isolé par l'alcool, ainsi que l'a fait Guérin, cristallise comme le glucose dextrogyre connu, mais qu'il s'en distingue par diverses propriétés chimiques comme la solubilité dans l'alcool, l'altérabilité par les alcalis, et surtout par sa constitution moléculaire qui lui attribuait, selon nous, un pouvoir rotatoire exactement triple de celui qui convient au glucose connu.

Cette rotation élevée, bien différente de celle du glucose, persiste et n'est pas altérée par la dissolution. C'est pour cela que nous l'avons distingué sous le nom de *glucose trirotatoire* (septembre 1879).

de 1 partie de fécule et de 20 parties d'eau, si l'on opère la réaction avec $^1/_{100}$ de malt à une température de $+ 40°$ ou au-dessous, $^1/_6$ ou $^1/_7$ de l'empois échappe à la réaction et, fait fort remarquable, l'empois inattaqué remis en présence de hautes doses de malt dans les conditions les plus favorables à la réaction, ne peut plus subir ni liquéfaction ni saccharification, tandis qu'il est encore attaqué et saccharifié par les acides. L'empois a donc subi dans ces conditions une modification qui a changé d'une *manière inconnue* ses caractères et ses propriétés. Nous croyons avoir observé que la partie amylacée inattaquée est plus azotée que la fécule normale » (1).

Finalement M. Musculus conclut, dans son dernier Mémoire, à l'existence de sept produits distincts de l'amidon formés sous l'influence de la diastase et des acides, produits qui, selon lui, seraient caractérisés par des propriétés réductrices différentes du réactif cuprique et, en outre, par des pouvoirs rotatoires différents. Ces sept corps groupés synoptiquement sont :

| | Rotation. | Pouvoir réducteur. |
|---|---|---|
| 1° Amidon soluble | 218 | 6 |
| 2° Erythrodextrine | 210 | 12 |
| 3° Archroodextrine α | 210 | 12 |
| 4° Achroodextrine β | 190 | 12 |
| 5° Archroodextrine γ | 150 | 28 |
| 6° Maltose | 150 | 66 |
| 7° Glucose | 57 | 100 |

Toujours préoccupé de sa théorie favorite du dédoublement, l'auteur termine ainsi :

« Les dextrines que M. Bondonneau a isolées ne sont pas tout à fait identiques aux nôtres; mais ce chimiste a constaté comme nous que leur pouvoir rotatoire diminue à mesure que la saccharification avance et que leur solubilité dans l'alcool augmente. L'idée de dédoublements successifs avec hydratation devait donc se présenter naturellement à son esprit, d'autant plus que toutes ces dextrines se produisent simultanément avec le sucre. M. Bondonneau a préféré l'hypothèse des changements isomériques suivis d'hydratation et il a été ainsi amené à cette conclusion : que l'amidon avant de s'hydrater pour se changer en glucose passe d'abord par trois modifications successives :

Dextrine α
Dextrine β
Dextrine γ

« La découverte d'une quatrième dextrine et celle du maltose portent maintenant le nombre de ces modifications à cinq, c'est-à-dire que l'amidon, avant de se transformer en glucose, passerait successivement par les états suivants :

« Erythrodextrine; achroodextrine α; achroodextrine β; achroodextrine γ et maltose.

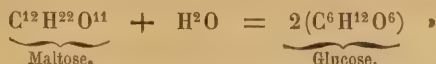
« Ce qui est déjà plus difficile à concevoir. Mais c'est surtout l'existence des dextrines inattaquables par la diastase qui rend l'ancienne théorie tout à fait inadmissible.

« Nous considérons donc l'amidon comme un polysaccharide $n(C^{12}H^{20}O^{10})$ (*Nomenclature* de M. Berthelot) dans laquelle la valeur de $n$, qui ne paraît pas moindre que 5 ou 6 reste à déterminer.

« Sous l'influence des ferments diastasiques et des acides dilués, cet hydrate de carbone subit une série d'hydratations et de dédoublements successifs. A chaque dédoublement, il se forme de la maltose et une nouvelle dextrine à poids moléculaire plus faible; $n$ devient de plus en plus petit jusqu'à production de l'achroodextrine γ, laquelle se transforme probablement en maltose par simple hydratation.

(1) La fécule et l'amidon, considérés abusivement par les chimistes comme matériaux immédiats organiques, sont véritablement, selon nous, des organismes complexes renfermant, comme tous les organismes de l'azote, des sels et notamment des phosphates.

« La maltose s'hydrate ensuite et se dédouble en deux molécules de glucose selon l'équation :



$$\underbrace{C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltose.}} + H^2O = \underbrace{2(C^6H^{12}O^6)}_{\text{Glucose.}} »$$

Toute cette complication de vues théoriques est évidemment fondée sur des conditions expérimentales mal définies, dépendant tout à la fois et de l'impureté de la diastase employée et des températures fautives de réaction, qui sont, selon nous, les seules clefs des réactions étudiées.

Si M. Musculus a pour ses expériences utilisé la diastase préparée d'après les prescriptions de Payen, ce qu'il ne dit pas, il a utilisé une matière fort inactive et impuissante par là même à réaliser des réactions bien nettes. S'il a utilisé en présence de cette insuffisance de la matière active du malt les températures de 70 à 73° centigrades, prescrites par Payen et acceptées par tous les expérimentateurs sans exception, on comprend qu'il ait obtenu, comme tous les autres chimistes, les réactions complexes et mal définies qui les ont conduits à compliquer l'interprétation des résultats d'hypothèses gratuites et à embrouiller la question.

La distinction caractéristique des divers dérivés de la fécule sont des emprunts involontaires déguisés ou dénaturés faits à nos publications sur la matière et, à certains points de vue, elles n'infirment nullement nos anciennes conclusions publiées dans les *Comptes-rendus* et les *Annales de chimie* en 1847.

Là, en effet, nous avons décrit nettement et avec une grande précision les altérations moléculaires diverses et bien définies que subit l'amidon en rapport avec les propriétés rotatoires, et nous avons fait voir que les nombres qui expriment ces pouvoirs pour les divers dérivés de l'amidon sont conformes aux lois des proportions définies et multiples.

Ainsi, si l'on représente correctement par l'unité le pouvoir rotatoire du glucose dextrogyre normal en dissolution dans l'eau et pouvant produire une quantité donnée d'alcool, le pouvoir rotatoire du même glucose, pris à l'état cristallin et sans retard après sa dissolution accomplie, est représenté par 2, celui du maltose l'est par 3, celui de la dextrine l'est par 4 et enfin celui de l'amidon simplement dissous par les acides ou la maltine serait représenté par 5, comme celui de la dextrane signalée par le docteur Scheibler dans les mélasses de betteraves, ainsi que nous avons eu l'occasion de le faire remarquer.

Nous avons au moins ici comparé les dérivés divers d'une même matière (*la fécule*) dans des conditions parfaitement comparables, c'est-à-dire dans une même quantité de matière susceptible de subir diverses transformations avant d'arriver à l'état de glucose capable de subir le même dédoublement alcoolique quantitatif et qualitatif.

Nos vues sur ce point ne paraissent pas avoir été admises par la science, qui y aurait vu une incompatibilité irrationnelle et inadmissible avec les lois des proportions définies. A cette objection nous ferons remarquer que si les pouvoirs rotatoires sont, comme Biot l'a établi avec raison, la conséquence de modifications moléculaires régulières profondes et constantes, on ne voit pas pourquoi elles ne se manifesteraient pas par des rapports numériques identiques à ceux qui se manifestent dans toutes les actions chimiques.

En dehors de ces interprétations théoriques des faits, la distinction de cinq états différents des dérivés de la matière amylacée, fondée sur l'observation de pouvoirs rotatoires différents, n'en est pas moins un fait acquis à la science par nos expériences et par nos publications, qui priment, par leur date, toutes les publications de même genre qui ont été faites depuis par de nombreux expérimentateurs (1).

---

(1) Devons-nous rappeler à cette occasion, que nous avons eu à notre disposition, dès 1845, le second saccharimètre construit par Soleil, et qu'à partir de cette époque nous l'avons utilisé non-seulement pour l'examen des sucres, mais encore pour la recherche et l'étude des propriétés rotatoires moléculaires de toutes les substances chimiques optiquement active, ainsi qu'en témoignent nos publications. Nous n'avons réellement été devancés dans ces recherches que par MM. Biot et Bouchardat.

# EXPOSITION INTERNATIONALE DE PHILADELPHIE

## Rapport sur le pétrole.

Par M. J. Lawrence Smith

Membre correspondant de l'Institut de France, professeur de chimie à Louisville (Canada), etc.

J'éprouvais quelque répugnance à entreprendre ce rapport sur le pétrole, mais du moment où le monde entier, lorsqu'il s'agit de l'industrie et du commerce de ce produit, tourne ses regards vers l'Amérique et particulièrement vers le grand État dans lequel a lieu l'Exposition du Centenaire, je n'hésite plus à faire un Rapport complet sur cette matière et à l'examiner en tous ses points, puisant mes renseignements à un grand nombre de sources éparses. Presque tout ce que l'on sait sur le pétrole, relativement à la théorie de sa formation ou à la chimie des diverses substances qui composent ce curieux produit minéral, est d'un caractère excessivement vague. On accorde généralement que cette matière n'a rien de commun, quant à sa formation, avec la houille et qu'elle appartient tant au Silurien le plus ancien, qu'aux Tertiaires les plus récents et à tous les âges intermédiaires. Mais comment a-t-elle été formée, — provient-elle de matières animales, de matières végétales, ou bien des deux, — la question n'est pas encore résolue. Sa chimie est également obscure, — car alors qu'on obtient par la distillation fractionnée une variété d'hydrocarbures, on ignore si ces distillés existent déjà formés dans le pétrole ou lesquels d'entre eux sont produits par le procédé de *brisement* (*cracking*), dissociation ; aucune investigation n'ayant été encore faite et poursuivie avec persistance pour découvrir ce qui se trouve dans le pétrole avant qu'on ne le soumette à l'action de la chaleur. Aucun chimiste n'a imaginé jusqu'à présent des méthodes convenables pour procéder dans cette ligne de recherches ; cependant, quoique le sujet soit ingrat, je ne me découragerai pas et essaierai de donner un résumé de nos connaissances générales sur la matière, autant qu'il est possible de le faire avec les ressources qui sont à ma disposition. Il ne manque pas d'écrits sur le sujet, mais ils sont si disséminés et si peu précis qu'il devient très-laborieux d'en tirer beaucoup de renseignements.

Dans le cours de ce rapport, j'aurai à emprunter largement aux travaux de plusieurs de mes amis scientifiques, qui m'ont aidé de leurs études publiées et inédites. Parmi ces auteurs je citerai les professeurs Benjamin Silliman, C. M. Warren, Sainte-Claire Deville, J.-T. Henry, T.-S. Hunt, C.-F. Chandler, Henri Morton, E.-B. Andrews, S.-F. Peckham, S. Dana Hayes et autres.

*Vraie position du pétrole.* — Cette merveilleuse substance serait convenablement placée dans un Rapport sous le titre des produits minéraux, si elle ne devait pas sa grande valeur pratique aux importants procédés artificiels d'une nature plus ou moins chimique. Dans la forme sous laquelle elle se présente d'abord à nous, elle a une application tout-à-fait limitée, et c'est surtout parce qu'elle est impropre à aucun emploi dans sa condition naturelle que cette substance, depuis si longtemps connue, coulait pour infecter des terrains immenses, des champs et des lacs qui en sont quelquefois couverts. Nous ne nous occuperons pas dans ce Rapport de la distribution du pétrole sur la surface du globe, ce serait perdre du temps et des phrases, car nous écrivons plutôt dans un but pratique que pour l'instruction populaire.

*Histoire du pétrole en Amérique.* — Différents pays avaient envoyé des échantillons de cette substance à l'Exposition de Vienne, mais l'Amérique du Nord avait, sous ce rapport, la prééminence, et comme la grande quantité du pétrole qui est employé dans toutes les parties du monde vient de cette contrée, nous nous bornerons à y étudier le produit naturel et l'industrie à laquelle il donne lieu, réservant pour la fin de ce Rapport toutes les remarques générales qui concernent sa distribution dans toutes les autres parties du globe.

Les aborigènes de l'Amérique septentrionale — les tribus indiennes — connaissaient le pétrole, car il coulait, dans plusieurs parties de la Pensylvanie occidentale et de la Virginie, des crevasses existant dans les rochers, et couvrait les sources et les lacs. Les Indiens s'en servaient pour le mélanger avec les matières colorantes dont ils teignaient leurs peaux — parce qu'ils avaient remarqué que les dessins qu'ils y peignaient devenaient plus durables lorsque le pétrole s'évaporait de la surface; ils l'employaient aussi dans certaines formes du culte religieux, ainsi que nous l'apprend le commandant français du fort Duquesne, qui avait assisté, en 1750, à l'une de ces cérémonies; et c'est depuis ce temps que cet hydrocarbure n'a cessé d'être connu dans la Pensylvanie occidentale, dans la Virginie et autres parties des États-Unis. On l'a trouvé liquide, solide et gazeux. A l'état gazeux il a reçu sa plus ancienne application, et des puits, creusés pour recueillir l'eau salée dans le New-York et la Virginie, auraient souvent donné du gaz en même temps que de l'eau; par une disposition simple on faisait alors couler l'eau dans la cuve d'évaporation et l'on amenait le jet de gaz sous le bouilleur, où, allumé, il fournissait un combustible plus que suffisant pour évaporer l'eau et produire ainsi du sel sans grand travail et à très-bon marché. A Malta, Morgon County, Ohio, on a fabriqué pendant trente ans du sel par le moyen de ce gaz naturel, qui fournissait le combustible pour actionner la pompe élévatoire et faire évaporer l'eau; dans d'autres localités de l'Ohio, de petites villes étaient éclairées et chauffées par le gaz que l'on supposait provenir de schistes bitumineux.

*Distribution du pétrole en Amérique.* — Dans une grande partie des États-Unis, à l'ouest de la chaîne des Appalaches, on a découvert du pétrole en plus ou en moins grande quantité, sur une étendue qui traverse le New-York, la Pensylvanie, l'Ohio, la Virginie, le Kentucky, le Tennessée, l'Indiana et l'Illinois. Cependant c'est en Pensylvanie, dans l'Ohio, la Virginie et le Kentucky qu'on a extrait le pétrole pour les usages du commerce. Toutefois, je ne dois pas oublier de dire qu'on le rencontre abondamment, plus loin vers le nord, c'est-à-dire dans le Canada, d'où le commerce en retire de grandes quantités.

*Le terrain à huile en Pensylvanie.* — C'est dans cette contrée qu'est la source la plus considérable et la plus importante de ce produit pour le commerce du monde. Le centre du district à pétrole en Pensylvanie est Venango County, par 79°.45 de longitude ouest et 41°.25 de latitude nord. La première description complète du pétrole de cette région a été publiée en 1855 par le professeur B. Silliman, dont le rapport est excessivement intéressant et nous donne des renseignements auxquels on a fort peu à ajouter aujourd'hui. On peut considérer les districts à huile, en Pensylvanie, comme représentés par une surface de territoire de 8000 milles carrés (21 kilomètres carrés environ), mais la portion qui a été explorée s'étend principalement sur la lisière des cours d'eau.

*Ohio et Virginie.* — Les terrains pétrolifères dans ces deux États ne sont pas aussi étendus que ceux de la Pensylvanie. On les rencontre, non loin du fleuve Ohio, dans les comtés d'Athrem, Morgan et Noble, dans l'État d'Ohio; et dans ceux de Tyler, Calhour, Kanawha et autres sur la rive Virginienne du cours d'eau. Dans ce dernier État, le district entier qui produit l'huile lourde lubrifiante, si bien connue en Europe et en Amérique, n'a que 9.655 mètres de long sur 1.609 mètres de large; on trouve ordinairement l'huile lourde à une profondeur de 180 mètres, tandis qu'il faut creuser des puits de 360 mètres pour obtenir les huiles légères. Je ferai remarquer ici que, bien que la règle ne soit pas invariable, l'Ohio et la Virginie sont justement renommés pour leur pétrole lourd, appelé huile lubrifiante, car les produits combinés de cette huile ont surpassé, en 1872, 50,000,000 de litres. Le dépôt de pétrole, le plus curieux peut-être, est celui qui existe dans le comté de Ritchie, Virginie occidentale. Il consiste en une veine d'asphalte solide verticale, qui coupe les formations houillères horizontales de ce district ($1^m.25$ de largeur) et a été suivie sur une longueur de plus de 1,000 mètres. Elle comble, pour ainsi dire, un hiatus dans les couches horizontales, et les parois de cette fente se composent d'un grès jaune-verdâtre. Le professeur Lesley suppose que cette veine représenterait la portion consolidée du pétrole qui proviendrait d'un réservoir qui existe encore au-dessous de cet asphalte.

Six livres de cet asphalte fournissent, après distillation, 165 litres d'huile supérieure. Je constate que la profondeur de cette crevasse est inconnue et pense qu'elle deviendrait plus large à mesure qu'on s'enfoncerait davantage dans des parties qui n'ont pas encore été explorées. Il est assez probable, ainsi que je l'ai dit plus haut, que ce pétrole prend sa source dans un immense lac souterrain ou dans une grande cavité qui débouche dans les couches inférieures de pétrole liquide, car le gaz abondant et les sources d'huile qui se trouvent dans le voisinage de ce dyke d'asphalte démontrent l'abondance du pétrole au-dessous de la surface.

*Indiana, Kentucky,* etc. — Indiana et d'autres États n'ont été qu'imparfaitement étudiés, à cause des sources abondantes d'autres régions qui enlèvent tout avantage à l'explorateur et à l'exploitation de ces terrains. On a foré quelques puits dans le Kentucky avec profit pour leurs propriétaires.

*Canada.* — C'est dans la portion occidentale du Canada qu'on trouve le pétrole, et je ferai remarquer qu'il n'y a pas de terrains houillers dans cette contrée — ce qui montre clairement, même en l'absence d'autres preuves, que la houille n'a aucun rapport avec la formation du pétrole. Les roches qui fournissent le pétrole au Canada diffèrent matériellement de celles de Pensylvanie, car elles consistent en calcaire et appartiennent aux formations calcaires les plus anciennes. On y trouve l'huile en abondance; elle a ordinairement une forte odeur sulfureuse, mais se purifie parfaitement au moyen de procédés bien connus.

Dans la péninsule de Gaspi, qui fait partie d'un autre bassin éloigné à l'est, on rencontre le pétrole dans une position géologique un peu inférieure à celle du Canada occidental.

*Géologie du pétrole.* — En différentes parties du monde, on trouve le pétrole sortant de roches qui appartiennent à des formations géologiques très-diverses et de tous les âges, depuis le Silurien inférieur jusqu'au Tertiaire; mais je me bornerai à résumer la géologie des formations pétrolifères que l'on rencontre dans ces parties de l'Amérique où cette substance est la plus abondante.

Or, ce qui existe là n'est pas applicable à tous les terrains à pétrole de l'Amérique, car certains sont de l'âge post-Pliocène, comme en Californie; d'autres sont dans le calcaire Cornifère, comme dans le Canada; en fait, on rencontre le pétrole dans des roches de tous les âges depuis le Laurentien jusqu'au plus récent, — le Laurentien étant une des roches Siluriennes les plus anciennes de l'Amérique du Nord, et que l'on a longtemps supposé être dépourvu de toute trace de vie organique, jusqu'au jour où l'on y découvrit le curieux fossile appelé *Eozoon.*

La description suivante s'applique spécialement à la Pensylvanie, à l'Ohio et à la Virginie, et je suis redevable à mon ami le professeur Andrews des renseignements qu'il m'a donnés pour traiter ce sujet. Les noms employés pour désigner les roches sont ceux que les géologues ont adoptés pour les roches des États-Unis.

En Pensylvanie, on trouve l'huile dans plusieurs couches de grès qui appartiennent au groupe Waverly Chemung de la formation Dévonienne. Dans le Canada, l'huile liquide existe dans les Siluriens inférieur et supérieur, souvent même en gouttes dans le corail fossile, d'autrefois en quantités de plusieurs onces dans les cavités de grands *orthocerata.* — On la trouve aussi dans le Dévonien inférieur du Canada. Plusieurs auteurs supposent que le Dévonien moyen est la source des huiles de Pensylvanie, de l'Ohio et de la Virginie. Cependant, le professeur Lesley attribue une grande proportion de l'huile de la Pensylvanie occidentale au sous-Carbonifère.

Quelques détails sur la formation géologique du district pétrolifère de l'Ohio, empruntés au professeur Andrews, donneront tous les renseignements qu'il m'est permis d'introduire dans ce Rapport relativement à cette partie du sujet.

Dans l'Ohio, dans le calcaire du Niagara, le pétrole généralement épais et goudronneux séjourne dans les cavités des coquilles fossiles, comme s'il était formé par la réaction chimique des parties molles des animaux. Andrews dit qu'il n'a jamais vu le pétrole assez

fluide pour couler dans les rochers du Niagara, qu'il ne l'a jamais rencontré dans des fissures et qu'on n'a pas foré de puits dans cette région; il a remarqué un bitume semblablement épais, et en aussi petites quantités, dans le calcaire Cornifère de l'Ohio. Le schiste noir de l'Ohio (schistes Huronniens du docteur Newberry) contient de l'huile. Ce schiste, sur la rivière Ohio, près Vanceburg, a 96 mètres d'épaisseur et renferme, d'après l'analyse, de 8.40 à 12.20 pour 100 de matière volatile, principalement du bitume. Ce serait donc, pour la masse entière du schiste noir, une quantité de bitume suffisante pour une couche de houille de $2^m.40$ à 30 mètres de puissance. On observe dans le schiste des plaques minces ou disques d'asphalte pur, noir, fortement résineux et brillant; elles sont disséminées çà et là, formant des pustules, comme si elles s'étaient soulevées du schiste à l'état visqueux. Elles ont quelquefois 25 millimètres d'épaisseur. Des puits creusés dans le schiste noir ont fourni de petites quantités d'huile libre. On a trouvé de nombreuses sources d'huile, dans les comtés Scioto et Adams (Ohio), dans les couches de fond du grès Waverly (qui recouvre le schiste noir); cette huile se forme évidemment dans le schiste et est arrêtée par les couches de grès du dessous. Quelques-unes de ces sources coulent encore, d'autres sont taries, et l'huile épaissie recouvre le grès sur lequel elle dégouttait jadis.

Dans le schiste noir on remarque de grandes concrétions creuses ou *septariæ* qui renferment intérieurement de la calcite cristallisée et des globules brillants d'asphalte.

On trouve dans le schiste des écailles de poissons ganoïdes et quelques coquilles, *Discina* et *Lingula;* mais on n'a pas encore découvert des traces de matière organique suffisante pour expliquer l'énorme proportion de matière bitumineuse que le schiste contient. Ce schiste a été d'abord, pour ainsi dire, une masse considérable de fumier; la matière organique, probablement composée de fougères végétales marines, étant passée à un tel état de macération qu'elle a perdu tout vestige de structure.

Dans le grès Waverly, à 42 mètres environ au-dessus de la base, se trouve une couche, d'une épaisseur de $4^m.8$, de schiste fortement bitumineux qui renferme 21.40 pour 100 de matière volatile. Il renferme aussi de grands poissons, des écailles de ganoïdes et les mêmes coquilles que le schiste noir inférieur. Cette couche est une autre source d'huile; car le lit de pierre Waverly immédiatement sus-jacent est souvent imprégné d'huile, et celle-ci remplit quelquefois les cavités des carrières. Des pierres de ces carrières, à Buena-Vista et Rockeville, dégoutte souvent de l'huile excessivement épaisse : c'est ce que l'on peut voir dans les piles du pont suspendu de Cincinnati (Ohio).

*Comment le pétrole est-il formé?* — Avant d'examiner l'origine organique probable du pétrole, je citerai la théorie de l'origine minérale possible de cette substance telle qu'elle a été avancée par un chimiste français distingué, M. Berthelot (*Ann. de chimie et de physique,* vol. IX, p. 482, 1866).

« D'après l'hypothèse rappelée récemment par M. Daubrée que la masse terrestre renferme des métaux alcalins libres dans son intérieur; d'après cette seule hypothèse, jointe aux expériences que j'ai publiées dans ces derniers temps, on est conduit d'une manière presque nécessaire à expliquer la formation des carbures d'hydrogène.

« En effet, l'acide carbonique, partout infiltré dans l'écorce terrestre, arrivera au contact avec les métaux alcalins à une haute température et formera des acétylures, conformément à mes expériences. Ces mêmes acétylures résulteront encore du contact des carbonates terreux avec les métaux alcalins, même au-dessous du rouge sombre.

« Or, les acétylures alcalins, une fois produits, pourront éprouver l'action de la vapeur d'eau : l'acétylène libre en résulterait, si les produits étaient soustraits immédiatement à l'influence de la chaleur et à celle de l'hydrogène, et des autres corps qui se trouvent en présence. Mais, en raison de ces conditions diverses, l'acétylène ne subsistera pas, comme le prouvent mes récentes expériences. A sa place on obtiendra soit les produits de sa condensation, lesquels se rapprochent des bitumes et des goudrons; soit les produits de la réaction de l'hydrogène sur ces corps déjà condensés, c'est-à-dire des carbures plus hydrogénés. Par exemple, l'hydrogène, réagissant sur l'acétylène, engendre

l'éthylène et l'hydrure d'éthylène. Une nouvelle réaction de l'hydrogène, soit sur les polymères de l'acétylène, soit sur ceux de l'éthylène, engendrerait les carbures forméniques, ceux-là même qui constituent les pétroles américains. Une diversité presque illimitée dans les réactions est ici possible, selon la température et les corps mis en présence.

« On peut donc concevoir la production, par voie purement minérale, de tous les carbures naturels. L'intervention de la chaleur, de l'eau et des métaux alcalins; enfin la tendance des carbures à s'unir entre eux pour former des matières plus condensées suffisent pour rendre compte de la formation de ces curieux composés. Cette formation pourra d'ailleurs s'effectuer d'une manière continue, parce que les réactions qui lui donnent naissance se renouvellent incessamment. »

Cette théorie, tout ingénieuse qu'elle soit et toute plausible qu'elle paraisse au chimiste, présente de trop nombreuses difficultés dans sa marche pour être acceptée un instant par le géologue, qui sait que les conditions demandées par l'auteur se présentent à des kilomètres au-dessous des couches dans lesquelles on trouve le pétrole. Or nous avons déjà pénétré au-dessous de l'horizon où le pétrole a pris naissance et nous n'avons pas encore atteint aux roches soi-disant primitives, bien au-dessous desquelles il faut chercher les conditions exigées par M. Berthelot. Nous nous contenterons donc de regarder la matière animale et végétale des premières époques géologiques comme étant les sources de cette substance.

Certains prétendent que le pétrole doit être uniformément considéré comme un produit de décomposition des plantes terrestres ou marines, spécialement des dernières; quelques-uns disent que c'est un produit de décomposition de la matière animale; d'autres qu'il est distillé de schistes bitumineux par la chaleur souterraine et que ces schistes sont composés du limon de lacs et d'estuaires, qui furent autrefois encombrés de débris végétaux et animaux. Sans aucun doute, la vraie solution du problème n'est pas dans une origine unique donnée au pétrolé. Il est incontestable que les sources premières furent à la fois végétales et animales, et que les pétroles de Pensylvanie et Virginie eurent presque exclusivement une origine végétale; que ceux qu'on trouve dans le Canada et dans certaines parties du Kentucky et de l'Illinois sont principalement dérivés d'une matière animale. Dans quelques-unes de ces régions, — comme dans l'Illinois et le Kentucky, — j'ai vu le calcaire corallien composé d'un nombre infini de cellules, dans chacune desquelles on remarque un petit globule de pétrole, mais si hermétiquement enfermé qu'alors que quelques milles carrés de roches et quelques centaines de mètres de son épaisseur représentent réellement des millions et des millions de litres de pétrole, les particules de ce produit restent toujours si subdivisées que l'humanité n'en pourra jamais retirer aucun profit.

C'est dans les endroits où le pétrole se trouve dans des conditions telles qu'il peut s'accumuler en coulant, remplir les crevasses ou cavités ou se répandre à travers des terrains de sable meuble, c'est là qu'il est avantageux et opportun de creuser jusqu'à ces sources.

Nous ne savons pas jusqu'à présent comment la matière végétale et animale est transformée en pétrole, encore que les conditions de pression et de température élevée suffisent pour expliquer le changement, — ce n'est pas à dire que toute la matière soit convertie en pétrole, car cela ne peut pas être; mais il faut admettre qu'une partie de cette matière reste dans les roches inférieures, sous une forme telle qu'elle ne peut arriver à la surface et que, lorsque ces roches sont exposées à l'air, ces résidus se montrent sous forme de matière charbonneuse intimement mêlée avec de l'argile, du sable et du calcaire, composant des roches plus ou moins schisteuses.

On ne peut comprendre parfaitement le *modus operandi* exact de la formation; mais le résumé suivant expliquera mieux le sujet; il embrasse les idées des Lesquereux, Lesley, Hunt, Bischof et autres, et est emprunté à un remarquable Rapport de S.-F. Peckham, fait au mois de juillet 1868, devant la *American philosophical Society;* nous le reproduisons ici en employant le langage de l'auteur.

Le professeur Peckham suppose, sans l'affirmer d'une manière absolue, que le pétrole est le produit normal ou primaire de la décomposition des organismes animaux ou végétaux marins, — surtout des premiers, — et que presque toutes les autres variétés de bitume sont les produits d'une décomposition consécutive du pétrole, de nature et de degré différents.

M. Lesquereux attribue l'origine du pétrole à la décomposition partielle des formes inférieures de végétation marine, et le professeur Peckham est convaincu que les restes de vie animale ont contribué bien plus largement qu'on ne le croit à la formation du pétrole, et, de plus, que les différentes variétés de pétrole sont dues en grande partie aux formes diverses de vie animale qui existaient pendant les différentes époques géologiques auxquelles appartiennent les roches d'où sort l'huile primordiale. Cette dernière idée a été suggérée par une remarque du docteur T.-S. Hunt, ainsi exprimée : « La présence des pétroles (c'est-à-dire de ceux de Pensylvanie et du Canada), dans les roches paléozoïques inférieures, qui ne contiennent aucune trace de plantes terrestres, montre que ces substances ne dérivent pas, dans tous les cas, de la végétation terrestre, mais qu'elles ont été formées de plantes marines ou d'animaux. La dernière hypothèse n'a rien de surprenant, quand on considère qu'une portion considérable des tissus des animaux marins inférieurs est dépourvue d'azote et ressemble absolument, sous le rapport de la constitution chimique, à la fibre ligneuse des plantes ».

Ce qui corrobore et confirme davantage cette opinion, c'est qu'on trouve dans les roches d'âge Tertiaire, qui renferment en abondance les fossiles d'animaux marins d'ordre supérieur, un pétrole comparativement riche en azote, de composition instable, et dont la décomposition a le caractère de la putréfaction. Tel est le caractère du pétrole qui sort du Miocène de la chaîne côtière de la Californie occidentale, et tel serait aussi, d'après les quelques renseignements que nous avons pu obtenir, celui du pétrole de Bakhou, sur les bords de la mer Caspienne, qui sort de roches dites également d'âge Miocène. Si l'on accorde théoriquement qu'on peut obtenir de la cellulose un composé ayant un nombre égal d'équivalents de carbone et d'hydrogène, — formule générale du pétrole, — il n'en reste pas moins avéré qu'on n'a jamais observé le pétrole dans des circonstances à ne laisser aucun doute sur sa provenance d'une source ligneuse. Les observations de M. J.-P. Lesley sont les plus concluantes de toutes celles que l'on connaît, et, cependant, il paraît que les faits observés par cet auteur peuvent être expliqués par une hypothèse plus en harmonie avec ceux qui se rapportent à la présence d'huiles minérales dans d'autres localités. Bischof cite plusieurs exemples pour démontrer le fait que le bois s'est converti en lignite pendant la période historique. A l'appui de cette opinion, on peut relater la découverte de pieux, enfoncés dans la Tamise par les anciens Bretons, et de pièces de bois dans des mines depuis longtemps abandonnées, qui se trouvaient à l'état carbonisé. Plus récemment, on a découvert à Port-Hudson (Louisiane), dans un dépôt sédimentaire du Mississipi, du bois portant les marques de la hache, qui était carbonisé, ou, comme dit l'auteur, *bituminisé*. On pourrait donc conclure de ces faits que la formation du pétrole par la fibre ligneuse présuppose une décomposition particulière qui aurait eu lieu dans des conditions si extraordinaires qu'elles n'existent plus actuellement, — conditions aussi qui, bien que possibles durant les premières époques géologiques, ne furent alors nullement universelles, comme le prouve le fait que le pétrole et la houille se rencontrent également dans presque toutes les formations, depuis la primaire jusqu'à la tertiaire, et souvent à très-grande proximité l'un de l'autre. Les terrains dans lesquels on trouve, dans la Californie méridionale, de grandes quantités de pétrole et d'autres bitumes, contiennent, à de rares intervalles, des restes de lignite qui prouvent que les conditions essentielles pour la formation du lignite et du pétrole existaient en même temps.

Les opinions professées par M. Lesquereux, lorsqu'on les applique au pétrole qui sort des roches paléozoïques, sont peut-être aussi peu discutables que toute autre théorie; mais lorsqu'on les prend comme une formule applicable à toutes les conditions dans lesquelles se rencontre le pétrole, elles ne sont plus soutenables. Si le pétrole provenait

invariablement d'algues marines, on pourrait s'attendre à le trouver identique de composition partout où on le rencontre, car les conditions favorables à la croissance et à la composition de ces plantes sont, dans tous les cas, presque trop semblables pour qu'on admette aucune variation marquée dans les produits de leur décomposition.

On s'est trop fondé, relativement à la constitution de tous les pétroles, sur les recherches de quelques investigateurs qui ont étudié le pétrole de Pensylvanie. Parce que MM. Warren et Storer ont découvert les mêmes principes immédiats dans cette portion des pétroles de la Pensylvanie et de Rangoon qui entrent en ébullition à 200 degrés ou au-dessous, on n'en doit pas admettre pour cela que tous les pétroles contiennent ces principes dans la même proportion relative et sans mélange d'autres substances. On connaît peu de chose sur les portions les plus denses des pétroles de Pensylvanie qui ont des points d'ébullition au-dessus de 200° centigrades, s'élevant à environ 30 pour 100 par mesure. Lorsque cette portion lourde monte dans d'autres pétroles à environ 70 pour 100, les portions plus légères contiendraient-elles encore les mêmes principes, que, pour résoudre la question de similitude entre les deux huiles, il faudrait opérer une évaluation comparative des portions les plus lourdes tout autant que des plus légères.

La petite proportion d'azote qu'on trouve dans les pétroles des roches paléozoïques de Pensylvanie et du Canada pourrait provenir d'une tout autre source que celle à laquelle on a attribué l'origine du pétrole; car, lorsqu'on remonte de ces formations anciennes, en passant par les roches secondaires, jusqu'au tertiaire moyen, et qu'on arrive à un dépôt riche en restes d'animaux marins d'un ordre élevé, dans lequel on rencontre des os de cétacés aussi souvent que d'autres fossiles et une huile comparativement riche en azote, on est bien forcé d'admettre que les conditions de ces théories sont moins en concordance avec les faits.

Le professeur Hunt, partant pour la composition de la fibre ligneuse de la formule $C^{24}H^{20}O^{20}$, a émis les idées suivantes, très-rationnelles, sur les changements du bois en hydrocarbure.

I. — Lorsque le bois est exposé à l'action de l'air humide, l'oxygène est absorbé, et l'acide carbonique eau est expulsé dans la proportion d'un équivalent du premier pour deux du second. On peut supposer que pour $H^2$, qui est oxydé par $O^2$ de l'air, le bois perd $CO^2$; de sorte que pendant que la quantité de carbone augmente, les proportions d'oxygène et d'hydrogène restent les mêmes. De cette façon, 1 équivalent de cellulose, en absorbant 16 équivalents d'oxygène et en perdant 8 d'acide carbonique ($8CO^2$), et 16 d'eau ($16HO$) abandonnerait $C^{16}H^4O^4$. Telle est la nature de la décomposition du bois lorsqu'il est exposé à l'air, et tel est le procédé, s'il pouvait être réalisé, qui laisserait un résidu uniquement composé de carbone. Toutefois, si le bois est profondément enfoui et mis à l'abri de l'oxygène de l'air, deux réactions sont concevables.

II. — La totalité de l'oxygène du bois peut être dégagée sous forme d'acide carbonique, pendant que l'hydrogene reste avec le carbone résidu. L'enlèvement de 10 équivalents d'acide carbonique de 1 équivalent de fibre ligneuse laisserait un hydrocarbure $C^{14}H^{20}$.

III. — Au lieu de se combiner exclusivement avec le carbone, une partie de l'oxygène du bois peut rester libre comme eau dans la combinaison de l'hydrogène. Le retranchement à 1 équivalent de fibre ligneuse de 4 équivalents d'acide carbonique et de 12 d'eau, laisserait un hydrocarbure $C^{20}H^8$.

IV. — Ces décompositions ne sont pas, cependant, si simples que nous l'avons supposé en II et III, car une portion d'hydrogène combinée avec du carbone se dégage en même temps à l'état de gaz de marais $C^2H^4$. La quantité de ce gaz qui se dégage de plantes en décomposition submergées dans l'eau, et les énormes proportions de ce même gaz condensées dans les lits houillers et autres couches rocheuses (formant le grisou), montrent sur quelle vaste échelle prévaut ce mode de décomposition.

Les résultats suivants ont été choisis dans un grand nombre d'analyses faites par divers chimistes, et sont, pour la plupart, tirées de la *Chemical geology*, de Bischof (vol. I, ch. 15). L'azote qui, dans la plupart des cas, était compris avec l'oxygène dans l'analyse, a été

négligé, et l'oxygène et l'hydrogène, pour faciliter la comparaison, ont été calculés pour 24 équivalents de carbone (1).

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Fibre végétale ou cellulose........................ | $C^{24}H^{20}O^{20}$ |
| 2. | Bois, composition moyenne................................ | $C^{24}H^{18\cdot4}O^{16\cdot4}$ |
| 3. | Tourbe (Vaux)................................................ | $C^{24}H^{14\cdot4}O^{10}$ |
| 4. | — (Regnault) ................................................ | $C^{24}H^{14\cdot4}O^{9\cdot6}$ |
| 5. | — Brown-coal (Schrotter) (2)...................... | $C^{24}H^{14\cdot3}O^{10\cdot6}$ |
| 6. | — — (Woskresensky)...................... | $C^{24}H^{13}O^{7\cdot6}$ |
| 7. | Lignite (Vaux)................................................ | $C^{24}H^{11\cdot3}O^{6\cdot4}$ |
| 8. | Lignite passant à l'état de résine minérale (Regnault)..... | $C^{24}H^{15}O^{3\cdot3}$ |
| 9. | Houille bitumineuse...................... — ..... | $C^{24}H^{10}O^{3\cdot3}$ |
| 10. | — ...................... — ..... | $C^{24}H^{10}O^{1\cdot7}$ |
| 11. | — ...................... — ..... | $C^{24}H^{8\cdot4}O^{1\cdot2}$ |
| 12. | — ...................... — ..... | $C^{24}H^{8\cdot4}O^{0\cdot9}$ |
| 13. | — (Kuhnert et Gruger).................. | $C^{24}H^{7\cdot4}O^{1\cdot3}$ |
| 14. | — (Composition moyenne) (Johnson)....... | $C^{24}H^{9}O^{2}$ — $O^{4}$ |
| 15. | Albert Coal (houille Albert) (Wetherill).................. | $C^{24}H^{15\cdot9}O^{1\cdot6}$ |
| 16. | Asphalte, Auvergne ........................................ | $C^{24}H^{17\cdot7}O^{2\cdot2}$ |
| 17. | — Naples................................................ | $C^{24}H^{14\cdot6}O^{2}$ |
| 18. | — Bastennes ........................................ | $C^{24}H^{15}O^{0\cdot7}$ |
| 19. | Bitume élastique, Derbyshire (Johnston).................. | $C^{24}H^{22}O^{0\cdot3}$ |
| 20. | Bitume d'Idria................................................ | $C^{24}H^{8}$ |
| 21. | Pétrole et naphte ............................................ | $C^{24}H^{24}$ |

On remarquera que le résultat final du troisième procédé de décomposition de la fibre ligneuse, dans lequel, l'air étant exclus, l'oxygène est partagé entre le carbone et l'hydrogène, serait $C^{20}H^{8}$. Un pareil résultat serait obtenu avec l'évolution simultanée du gaz de marais, si l'on suppose que $6CO^{2} + 8HO + 3CH^{2}$ est enlevé de 1 équivalent de fibre ligneuse, laissant $C^{15}H^{6} = C^{20}H^{8} = C^{24}H^{9\cdot5}$, qui approche de la composition des houilles les plus bitumineuses et de l'idrialine. L'élimitation en plus du gaz de marais laisserait un résidu de carbone pur, et, comme l'a suggéré Bischof, les matières végétales peuvent être converties en anthracite sans l'intervention d'une température élevée.

L'élimination de tout l'oxygène sous la forme d'acide carbonique laisserait un composé avec un grand excès d'hydrogène, duquel il serait nécessaire d'enlever une portion sous forme d'eau ou de gaz de marais, pour réduire le résidu à la composition du pétrole. On ne connaît pas de combinaison de carbone et d'hydrogène dans laquelle le nombre des atomes de l'hydrogène dépasse de plus de deux celui des atomes du carbone, la formule étant $C^{n}H^{n+2}$, de sorte que les huiles telles que $C^{18}H^{20}$ et $C^{26}H^{28}$ contiennent presque la quantité maximum d'hydrogène, et qu'un corps tel que $C^{14}H^{20}$, dont nous avons supposé la formation ci-dessus, ne saurait exister, et doit se diviser en gaz de marais et en quelque huile du genre pétrole, moins hydrogénée.

*Accumulation du pétrole dans les fissures.* — Le professeur Andrews et le professeur Hunt ont observé, l'un dans la Virginie et l'Ohio, et l'autre dans le Canada, que l'accumulation des huiles se rattache intimement au dérangement anticlinal dans les roches. Des puits forés dans ces couches anticlinales donnent souvent de l'huile en abondance, surtout dans les endroits où les fissures sont très-nombreuses, tandis qu'on ne trouve pas d'huile dans les roches horizontales des deux côtés.

Toutefois, lorsqu'on reconnaît l'origine de l'huile dans toute localité donnée, on doit toujours considérer que la vraie source de ce produit peut ne pas être dans la roche qui se montre à la surface, mais se trouver dans quelque formation sous-jacente. Ainsi, dans la Pensylvanie occidentale et dans l'Ohio, bien que des sources naturelles d'huile paraissent être à la surface, la plupart des puits à huile productifs sont creusés à des profondeurs

(1) Dans ce tableau les équivalents sont dans le vieux système.

(2) Nom donné à tous les combustibles appartenant à des formations plus récentes que la formation houillère proprement dite.

de plusieurs centaines de pieds dans le grès du Grand-Devonien, dont la puissance atteint là près de 600 mètres.

En d'autres points de cette région, les puits sont creusés dans les roches carbonifères encore plus élevées qui reposent, en grande partie, sur ce grès. En se dirigeant vers le nord, dans le Canada, on rencontre les puits à pétrole d'Enniskillen, creusés dans des schistes qui, en raison de leur mollesse, ont été appelés dans le pays *soapstone* (pierre-savon, talc). A une profondeur de 60 mètres ou plus, ils reposent sur une formation calcaire ressemblant au calcaire Cornifère qui se trouve au-dessous, dans une portion considérable du Canada occidental.

Si les fissures situées dans la roche pétrolifère qui longe les couches anticlinales sont ouvertes à la surface, l'huile coule et est perdue. Si, au contraire, cette roche est recouverte par des formations supérieures de texture différente, qui ont subi les mêmes perturbations le long des anticlinales, on peut y rencontrer des fentes ou fissures irrégulières dans lesquelles l'huile montera et s'accumulera, en même temps que de l'eau et du gaz qui obéissent à la même loi que l'huile; car les fissures, étant souvent recouvertes et fermées plus ou moins complétement par des couches d'argile plastique qui empêchent l'huile de filtrer à travers, se convertissent en réservoirs.

Il peut arriver aussi que l'huile trouve à se loger dans des couches poreuses susjacentes et qu'elle y reste emprisonnée à cause de la nature des terrains environnants. On voit un exemple de ce cas à Enniskillen, où se recontre, au-dessus des schistes mous et sous des argiles de surface, un lit de gravier rempli d'une huile qui a monté lentement du fond et a séjourné là, peut-être, pendant des siècles. Cette couche a été l'origine des puits dits de surface, après l'épuisement desquels on a pratiqué des forages dans les schistes inférieurs, et souvent attaqué à des profondeurs diverses les fissures irrégulières ou veines, d'où l'on a obtenu de très-grandes quantités de pétrole. Les grandes surfaces du calcaire pétrolifère du Canada occidental ne donnent que des quantités insignifiantes d'huile, et la raison en est que les couches sont souvent presque ou tout à fait horizontales, qu'elles ne sont pas disposées pour son accumulation, ou que l'absence de couches susjacentes a laissé le produit couler et se perdre. Ainsi, à Tilsonburg, où l'on a creusé des puits dans le calcaire même, qui n'est recouvert que de quelques pieds d'argile, la quantité d'huile est faible; tandis qu'à Ennisliken, où le calcaire est surmonté par plus de 60 mètres de schistes fissurés qui, à leur tour, sont couverts par des lits de gravier et d'argile, favorisant tous la retenue de l'huile, les puits creusés à diverses profondeurs dans les schistes ont produit, dans un peu plus d'une année (1861-1862), environ 16 millions de litres de pétrole et continuent encore d'en fournir, quoique en moindres quantités. Dans la Pensylvanie et l'Ohio, les roches pétrolifères, qui sont situées près de la surface dans le Canada occidental, plongent au-dessous des grandes masses du grès dévonien et du schiste déjà mentionnés. Celles-ci ont fourni des réservoirs pour l'huile, d'où vient que les puits qui longent les anticlinales dans ces régions sont encore plus productifs que ceux du Canada.

Il est donc très-important, en cherchant le pétrole dans une région pétrolifère, de déterminer la position des axes anticlinaux. Ils ne sont pas nécessairement indiqués par quelques irrégularités de la surface, car les couches repliées ont été, dans le cours des siècles, en partie dénudées par l'action des éléments; et comme les surfaces ainsi aplanies et souvent sculptées en collines et vallées sont aujourd'hui recouvertes par des sables et des argiles qui, dans le Canada occidental, nous permettent rarement de voir les roches situées au-dessous, ce n'est que par leur inspection attentive en plusieurs points et par les contours des affleurements qu'on peut déterminer leur disposition. Il est bien entendu que les couches de la roche plongent, des deux côtés, dans des directions opposées, sous un angle plus ou moins grand.

Dans tous les cas que nous venons de décrire, Andrews suppose que l'huile est le résultat d'une distillation lente souterraine et que cette distillation va se continuant; il déduit cette opinion de l'immense quantité de matière gazeuze qui s'échappe de ces schistes bitumineux et qui fournit des sources abondantes de gaz employé pour l'éclairage et le chauffage.

*Propriétés du pétrole naturel.* — Je passe maintenant à l'examen de la nature du pétrole. Il est évident, d'après ce qui a été déjà dit sur les différences nombreuses que présentent les huiles minérales relativement à leur nature physique et chimique, que ces produits diffèrent plus ou moins entre eux, tout en conservant un caractère commun général; cette différence étant aussi grande ou plus grande que celle qui existe entre les diverses formes de charbon minéral. L'hydrogène et le carbone sont les deux éléments qui constituent presque leur masse entière; dans la plupart des pétroles, la majeure partie de ces éléments sont déjà associés de telle manière qu'ils sont expulsés par la plus simple application de chaleur, tandis que d'autres portions de l'hydrogène et du carbone sont combinés de telle sorte que l'application de la chaleur n'opère que dans la distillation sèche, comme lorsqu'on distille le charbon minéral ou le schiste bitumineux.

Les pétroles varient beaucoup dans leurs caractères physiques, ils peuvent former une masse épaisse, visqueuse, comme à l'île de la Trinidad et ailleurs, ou un liquide aussi fluide que l'éther et même un composé dont les points d'ébullition sont au-dessous de zéro. La première variété porte communément le nom de *poix minérale* ou *asphalte*, mais il est difficile de dire où finit la poix et où commence le pétrole proprement dit, parce que les degrés entre les deux produits sont très-nombreux et se confondent insensiblement. Ils varient aussi en couleurs et présentent toutes les nuances depuis le noir poisseux jusqu'à celle d'un liquide limpide presque incolore.

Les différences de couleur et de consistance dans divers échantillons dépendent surtout de la présence des substances poisseuses qui se trouvent dissoutes dans l'huile.

Le point d'ébullition du pétrole varie de 82 à 316° centigrades et ne reste jamais constant. Les noms donnés aux divers composés fournis par le pétrole, sont, pour la plupart, d'excellents noms scientifiques, acceptés et bien connus de tous; cependant, plusieurs de ces produits portent des noms commerciaux et ce sont des mélanges de plusieurs hydrocarbures. J'en donnerai une liste aussi complète que possible en détaillant leur composition. On trouvera dans les différentes parties de ce rapport les poids spécifiques du pétrole; ces hydrocarbures liquides ne se distinguent du reste que par leur poids spécifique et le point d'ébullition; ils sont tous remarquablement indifférents aux réactions chimiques avec d'autres agents. Ils sont assujettis par le chlore et le brome à une substitution d'une partie de l'hydrogène par ces deux corps, et, lorsque ces composés éthérés sont décomposés par le sodium, les hydrocarbures restent avec deux atomes en moins d'hydrogène, étant passés à la série du gaz oléfiant.

*Point d'ébullition du pétrole et de ses produits.* — Les points d'ébullition des diverses substances qui constituent le pétrole naturel, aussi bien que de ces hydrocarbures qui peuvent être formés pendant la distillation du pétrole, sont du plus grand intérêt lorsqu'on étudie cette classe de corps. C'est même le plus ordinairement le seul moyen de les classer. Les investigations les plus complètes que nous ayons sur ce sujet, en ce qui touche le pétrole américain, sont celles de C.-M. Warren; et encore, m'a-t-il informé qu'il restait beeaucoup à faire. M. Warren a examiné d'autres hydrocarbures outre ceux qui appartiennent au pétrole, comme, par exemple, ceux du coaltar, du naphte, l'huile de cumen et l'acide cuminique et le naphte du savon calcaire (*lime-soap*). Les résultats de ses recherches sont d'autant plus dignes de considération qu'il a imaginé une méthode très-complète, quoique un peu compliquée, pour arriver à des résultats excessivement exacts dans le procédé de la distillation fractionnée. Cette méthode est entièrement décrite dans les *Proceedings of the american Academy of Boston*, 10 mai 1864, page 121, où il établit clairement les désavantages des anciens procédés et les avantages de celui qui lui est personnel.

Quant à la valeur d'un point d'ébullition constant dans le composé pétrole comme indiquant un produit uniforme, tous ceux qui ont porté leur attention sur le sujet savent que cette preuve doit être acceptée avec un certain degré de précaution, car Warren et autres ont observé qu'un corps peut avoir un point constant d'ébullition et contenir encore assez d'une substance étrangère pour affecter d'une manière appréciable, et sé-

rieusement dans des cas délicats — la détermination de la constitution de ce corps et de quelques autres de ses propriétés.

L'appareil distillatoire de Warren est basé sur le principe de l'appareil dont on se sert pour rectifier l'alcool, et il a été employé dans son laboratoire pendant de nombreuses années. Warren fait observer qu'après cette longue expérience, il n'a pas encore trouvé un mélange si complexe qu'il ne l'ait décomposé par ce procédé en ses constituants immédiats et cela si complétement que ceux-ci avaient presque absolument des points d'ébullition constants. Dans des cas répétés, il a obtenu, même des pétroles, ces constituants si purs que si l'on charge de l'un deux un alambic tubulaire ordinaire, il se distille complétement sans aucun changement essentiel de température, c'est-à-dire sans un écart de plus de $^1/_2$ degré centigrade, — le thermomètre restant absolument fixe pendant plus d'une demi-heure, et indiquant une constance du point d'ébullition qui n'est pas surpassée par celle de l'eau distillée.

Après que les liquides ont été séparés et purifiés, on éprouve la température en mettant l'hydrocarbure dans une petite cornue tubulaire dans laquelle on plonge un thermomètre presque jusqu'au fond. Pour régulariser la marche de l'opération, on introduit dans la cornue, au lieu de platine, du sodium métallique qui a non-seulement l'avantage de conserver la pureté de la matière, mais encore celui de ne jamais perdre son efficacité, ce que n'a pas le platine qui s'encroûte d'une mince pellicule. La cornue est placée dans une cage en toile métallique et chauffée par une petite flamme de gaz, en ayant bien soin d'éviter que le thermomètre ne soit exposé à aucun courant d'air chaud; pour les températures au-dessous de la température ordinaire, on place la cornue dans un bain d'eau contenant de la glace, et on élève graduellement la température au moyen d'une flamme de gaz. Mais pour mieux connaître toutes les précautions à prendre on devra consulter le Mémoire original; il suffit de dire que dans les séries d'expériences de l'auteur toute la quantité sur laquelle il opérait a toujours distillé à une température comprise entre 1 et 5 degrés, très-souvent même en deçà de cette dernière.

Les tableaux suivants donnent le résultat de ses expériences sur trois séries d'hydrocarbures de pétrole de la Pensylvanie, comparé avec ceux d'autre origine.

**Première série.**

| FORMULE | POINT D'ÉBULLITION | DIFFÉRENCE ÉLÉMENTAIRE | DIFFÉRENCE DE POINT D'ÉBULLITION TROUVÉE | LIMITES DES TEMPÉRATURES AUXQUELLES TOUTE LA SUBSTANCE DISTILLERAIT |
|---|---|---|---|---|
| $C^4H^{10}$............... | 0° (?) | » | » | » |
| $C^5H^{12}$............... | 30°.2 | $CH^2$ | 30°.2 | 1°.5 |
| $C^6H^{14}$............... | 61°.3 | $CH^2$ | 31°.1 | 0°.8 |
| $C^7H^{16}$............... | 90°.4 | $CH^2$ | 29°.1 | 1°.0 |
| $C^8H^{18}$............... | 119°.5 | $CH^2$ | 29°.1 | 1°.0 |
| $C^9H^{20}$............... | 150°.8 | $CH^2$ | 31°.3 | 0°.8 |
| | | | 150°.8 + 5 = 30°.16 | |

L'élévation moyenne du point d'ébullition pour l'addition de $CH^2$ = 30°.16.

**Deuxième série.**

| FORMULE (?) | POINT D'ÉBULLITION | DIFFÉRENCE ÉLÉMENTAIRE | DIFFÉRENCE DE POINT D'ÉBULLITION TROUVÉE | LIMITES DES TEMPÉRATURES AUXQUELLES TOUTE LA SUBSTANCE DISTILLERAIT |
|---|---|---|---|---|
| $C^4H^{10}$.............. | 8°.9 | " | » | » |
| $C^5H^{12}$.............. | 37°.0 | $CH^2$ | 29°.0 | 0°.4 |
| $C^6H^{14}$.............. | 68°.5 | $CH^2$ | 31°.5 | 0°.6 |
| $C^7H^{16}$.............. | 98°.1 | $CH^2$ | 29°.6 | 1°.2 |
| $C^3H^{18}$.............. | 127°.6 | $CH^2$ | 29°.5 | 1°.5 |
| | | | 119°.6 + 4 = 29°.9 | |

L'élévation moyenne du point d'ébullition pour l'addition de $CH^2$ = 29°.9.

**Troisième série** (*incomplète*).

| FORMULE | POINT D'ÉBULLITION | DIFFÉRENCE ÉLÉMENTAIRE | DIFFÉRENCE DE POINT D'ÉBULLITION TROUVÉE | LIMITES DES TEMPÉRATURES AUXQUELLES TOUTE LA SUBSTANCE DISTILLERAIT |
|---|---|---|---|---|
| $C^{10}H^{20}$.............. | 174°.9 | » | » | 1°.7 |
| $C^{11}H^{22}$.............. | 195°.8 | $CH^2$ | 20°.9 | 1°.5 |
| $C^{12}H^{24}$.............. | 216°.2 | $CH^2$ | 20°.3 | 2°.2 |
| | | | 41°.2 + 2 = 20°.6. | |

L'élévation moyenne du point d'ébullition pour l'addition de $CH^2$ = 20°.6.

Deux séries d'hydrocarbures de l'Albert coal (houille Albert), l'une variant entre 59 et 119 degrés pour le point d'ébullition, et, pour les formules, entre $C^5H^{12}$ et $C^8H^{18}$, ont donné 29°.9 comme différence par $CH^2$; l'autre série, avec la même échelle de formules et des points d'ébullition allant de 68 à 125 degrés, a donné 28°.6 par $CH^2$. Les benzol, toluol, xylol et isocumule originaires de coaltars, variant de 80 degrés à 169°.9 pour le point d'ébullition, ont donné par $CH^2$, 29°.97 de différence, et les cumol et cymol 28°5. A une seule exception près, les résultats présentés dans les tableaux ci-dessus indiquent clairement 30 degrés comme élévation ordinaire de température par l'addition de $CH^2$, dans les séries homologues d'hydrocarbures. En réalité, laissant hors du calcul la troisième série d'hydrocarbures du pétrole (ayant la formule générale $CH^2$) qui doit rester irrégulière, ainsi que les produits tirés de l'huile de cumin, la moyenne de toutes les autres différences dans les points d'ébullition est de 29°.75. Il faut mettre quelques-unes des légères divergences sur le compte d'erreurs thermométriques, ou de la trop faible quantité de matière employée, comme le cas s'est présenté pour le cymol et le cumol.

Je ferai observer que Warren a fait différer son point d'ébullition dans la série benzol bien plus que ne l'a fait Church, qui l'a fixé à 22 degrés. Ce dernier expérimentateur a compté aussi un membre de plus de cette série que Warren, qui n'a pu en trouver que quatre; mais celui-ci exécute ses expériences avec tant de soin, et ayant sous les yeux les résultats de Church, que j'ai la plus grande confiance dans ses calculs qui établissent la différence commune de 30 degrés pour l'addition de $CH^2$ dans les hydrocarbures de

l'Albert coal et du pétrole, en faisant exception pour la troisième série du pétrole, avec la différence de 20 degrés.

Cette différence de 30 degrés, ainsi démontrée si commune chez les hydrocarbures, est tellement supérieure à celle de 19 degrés, que Kopp a trouvée si fréquemment dans d'autres classes de substances, que le désaccord ne peut être considéré que comme une preuve concluante, à défaut d'autres, que tous les corps liquides n'obéissent pas à la même loi sous ce rapport, et qu'il existe incontestablement des séries dans lesquelles la différence du point d'ébullition pour la différence élémentaire de $CH^2$ peut dépasser celle de 19 degrés, dont Kopp a déjà fourni quelques exemples. D'autre part, cette différence peut être aussi inférieure à 19 degrés, comme cela est confirmé par la série nitro-benzol où elle est de 1°.36, et, dans la série aniline, par les toluidine, xylidine et isocumidine où elle n'est que de 17 degrés.

Comme cette question du point d'ébullition des hydrocarbures est de la plus haute importance scientifique, et doit en dernier ressort intéresser l'application industrielle de ces substances, je donnerai un tableau des différences actuellement trouvées dans les points d'ébullition des pétroles de Pensylvanie, comparées avec le point d'ébullition calculé théoriquement par différents auteurs.

Suivant la *théorie de Schroder*, chaque atome de carbone (C) est supposé influencer le point d'ébullition de 30 degrés, et chaque atome d'hydrogène (H) de 10 degrés; de la somme de ces influences le nombre de 70 degrés doit être, dans tous les cas, déduit pour trouver le point d'ébullition. Les points d'ébullition des trois séries d'hydrocarbures de Pensylvanie déjà signalées seraient donc compris dans les limites suivantes : première série de 0 à 100 degrés, seconde série de 0 à 80 degrés, troisième série de 130 à 170 degrés.

Suivant la *théorie de Lœwig*, un atome de carbone (C) élève le point d'ébullition de 38°4 et un atome d'hydrogène (H) l'abaisse de 29°.2; ce qui donnerait : première série de 15°.2 à 107°.2, seconde série de 15°.2 à 86°.8, troisième série de 184 à 222°.8.

Suivant la *théorie de Gerhardt*, on aurait les résultats suivants : première série de 8 à 94°.5, seconde série de 8 à 74 degrés, troisième série de 130 à 171 degrés; ce qui prouve que toutes ces théories sont purement artificielles, ne s'accordant pas avec les faits. L'observation actuelle indique, en effet : première série de 0 à 150°.8, seconde série de 8 à 127°.6, troisième série de 17°.49 à 216 degrés.

Résumant les soigneuses expériences relatées ci-dessus, Warren est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Que les différences de point d'ébullition pour l'addition de $CH^2$ dans les séries homologues d'hydrocarbures est généralement de 30° centigrades, ce qui constitue une différence supérieure à celle qui était communément supposée.

2° Que, sur les cinq séries d'hydrocarbures, une seule faisait exception à la règle qui vient d'être énoncée et présentait une différence de point d'ébullition égale à environ 20 degrés, valeur un peu plus petite que le nombre 19 degrés, que Kopp a trouvé généralement avec d'autres classes de substances.

3° Que certaines séries de dérivés de la série benzol d'hydrocarbures montrent des différences de point d'ébullition, correspondant avec la différence élémentaire de $CH^2$, qui sont considérablement plus faibles que le nombre 19 degrés de Kopp.

4° Que les formules de Schrœder, Lœwig et Gerhardt pour le calcul des points d'ébullition, en tant qu'elles seraient appliquées aux hydrocarbures, sont incorrectes et purement artificielles.

5° Que la coutume de prendre les points d'ébullition avec la boule du thermomètre placé dans la vapeur est plus sujette à fournir une détermination erronée, au moins dans certains cas, que celle de placer la boule dans le liquide.

Pour compléter convenablement cette partie du sujet, j'ajouterai un tableau constatant les belles et soigneuses expériences de Sainte-Claire Deville, avec addition du coefficient de dilatation des différents pétroles, — élément important à considérer dans le transport commercial de cet article. (*Voir ce tableau pages 82 et 83.*)

**Les mêmes pétroles, épurés :**

| Numéros. | COMPOSITION C | H | O | DENSITÉ DE 20° A 22° C. | DENSITÉ DU RÉSIDU DE LA DISTILLATION A 20° C. | Numéros. | COMPOSITION C | H | O | DENSITÉ DE 20° A 22° C. | DENSITÉ DU RÉSIDU DE LA DISTILLATION A 20° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 84.5 | 12.6 | 2.9 | 0.816 | 0.914 | 15 | 83.8 | 12.6 | 3.6 | 0.830 | 0.944 |
| 3 | 84.3 | 13.6 | 2.1 | 0.776 | 0.882 | 16 | 83.0 | 13.1 | 3.9 | 0.783 | 0.874 |
| 4 | 85.5 | 14.2 | 0.3 | 0.776 | 0.849 | 17 | 84.7 | 12.3 | 3.0 | 0.880 | 0.936 |
| 5 | 86.5 | 12.4 | 1.1 | 0.860 | 0.888 | 18 | 82.7 | 12.8 | 4.5 | 0.883 | 0.942 |
| 6 | 82.3 | 13.6 | 3.2 | 0.775 | 0.908 | 19 | 83.3 | 16.1 | 0.6 | 0.778 | 0.846 |
| 7 | 84.3 | 12.5 | 3.2 | 0.842 | 0.959 | 20 | 85.3 | 14.2 | 0.5 | 0.773 | 0.879 |
| 8 | 84.1 | 13.0 | 2.9 | 0.830 | 0.944 | 21 | 79.4 | 14.1 | 6.5 | 0.781 | 0.896 |
| 9 | 80.5 | 13.6 | 5.9 | 0.778 | 0.901 | 22 | 85.2 | 14.1 | 0.7 | 0.782 | 0.864 |
| 10 | 83.8 | 12.9 | 3.3 | 0.786 | 0.931 | 23 | 81.9 | 13.8 | 4.3 | 0.781 | 0.874 |
| 11 | 83.1 | 12.8 | 4.1 | 0.857 | 0.944 | 24 | 84.0 | 12.3 | 3.7 | 0.855 | 0.893 |
| 12 | 83.5 | 13.5 | 3.0 | 0.787 | 0.936 | 25 | 80.9 | 13.9 | 5.2 | 0.795 (1) | 0.890 (3) |
| 13 | 80.1 | 13.7 | 6.2 | 0.778 | 0.910 | 26 | 83.8 | 12.9 | 3.3 | 0.844 (2) | 0.881 (4) |
| 14 | 83.5 | 13.2 | 3.3 | 0.804 | 0.924 | » | » | » | » | » | » |

(1) A 23° centigrades. (2) A 28° centigrades. (3) A 26° centigrades. (4) A 30° centigrades.

*Composition du pétrole.* — Cette partie de l'histoire du pétrole n'a été étudiée qu'imparfaitement. Pelouze et Cahours, Warren de la Rue, C.-M. Warren et autres, ont établi une ou plusieurs séries d'hydrocarbures, homologues au gaz de marais qui, en réalité, forment la plus grande partie des différentes variétés de pétrole. Mais, outre ces hydrocarbures, les pétroles contiennent des composés oxygénés qui n'ont pas encore été étudiés et séparés, et quelques-uns renferment aussi des composés sulfureux dont nous ne connaissons actuellement rien. Le tableau suivant reproduit le classement des hydrocarbures, tel qu'il a été fait par Pelouze et Cahours.

| FORMULE | POIDS SPÉCIFIQUE | POINT D'ÉBULLITION | DENSITÉ DE VAPEUR | AUTEURS |
|---|---|---|---|---|
| $C^2H^6$ | Formant gaz | » | » | Ronalds |
| $C^3H^8$ | » | » | » | |
| $C^4H^{10}$ | 0.600 au-dessous de 0° | 0 degré 4 degrés | 2.110 | |
| $C^5H^{12}$ | 0.628 — 17° | 30 degrés | 2.538 | Pelouze et Cahours |
| $C^6H^{14}$ | 0.669 — 16° | 68 — | 3.050 | |
| $C^7H^{16}$ | 0.699 — 15° | 92 degrés 94 degrés | 3.616 | |
| $C^8H^{18}$ | 0.726 — 15° | 116 — 118 — | 4.009 | |
| $C^9H^{20}$ | 0.741 — 15° | 136 — 138 — | 4.541 | |
| $C^{10}H^{22}$ | 0.757 — 15° | 160 — 162 — | 5.040 | |
| $C^{11}H^{24}$ | 0.766 — 16° | 180 — 184 — | 5.458 | |
| $C^{12}H^{26}$ | 0.776 — 20° | 196 — 200 — | 5.972 | |
| $C^{13}H^{28}$ | 0.792 — 20° | 216 — 218 — | 6.569 | |
| $C^{14}H^{30}$ | » | 236 — 240 — | 7.019 | |
| $C^{15}H^{32}$ (1) | » | 255 — 260 — | 7.525 | |

(1) Paraffine de la formule $C^nH^{2n+2}$.

| | LOCALITÉS DES PÉTROLES | COMPOSITION | | | DENSITÉ | | COEFFICIENT DE DILATATION |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | O | A 0° | A 90° | |
| 1 | Béchebronnèr, huile brute | 85.6 (1) | 9.6 | 4.5 | 0.968 | 0.935 | 0.000697 |
| 2 | Béchebronner, pétrole brut | 85.7 | 12.0 | 2.3 | 0.892 | 0.857 | 0.000793 |
| 3 | Schwabwiller | 86.2 | 13.3 | 0.5 | 0.861 | 0.828 | 0.000858 |
| 4 | Schwabwiller, extrait du sable bitumineux | 70.5 | 13.6 | 6.9 | 0.829 | 0.795 | 0.000843 |
| 5 | Gabian (Hérault) | 86.1 | 12.7 | 1.2 | 0.894 | 0.731 | 0.000687 |
| 6 | Hanovre (Aldesse), à la surface | 80.4 | 12.7 | 6.9 | 0.892 | 0.860 | 0.000772 |
| 7 | Hanovre (Witze), 50 mètres de profondeur | 86.2 | 11.4 | 2.4 | 0.955 | 0.925 | 0.000641 |
| 8 | Hanovre (Oberg), 12 mètres de profondeur | 84.4 | 11.5 | 4.1 | 0.944 | 0.915 | 0.000662 |
| 9 | Gallicie (Galizien oriental) | 82.2 | 12.1 | 5.7 | 0.870 | 0.836 | 0.000813 |
| 10 | Gallicie (Galizien occidental) | 85.3 | 12.6 | 2.1 | 0.885 | 0.852 | 0.000775 |
| 11 | Circassie | 85.3 | 11.6 | 3.1 | 0.9405(2) | 0.904 | 0.000696 |
| 12 | Circassie | 84.2 | 12.4 | 3.4 | 0.887 | 0.850 | 0.000750 |
| 13 | Valachie (Ploësti) | 82.6 | 12.5 | 4.9 | 0.862 | 0.828 | 0.000808 |
| 14 | Valachie (Ploësti) | 83.0 | 12.2 | 4.8 | 0.901 | 0.868 | 0.000748 |
| 15 | Parmesan (Marzotaro) noir | 84.9 | 11.4 | 3.7 | 0.938 | 0.905 | 0.000716 |
| 16 | Parme (Neviano de Rossi) | 81.9 | 12.5 | 5.6 | 0.809 | 0.770 | 0.000963 |
| 17 | Piémont (Retorbido) | 86.4 | 12.2 | 1.4 | 0.919 | 0.884 | 0.000752 |
| 18 | Zante | 82.6 | 11.8 | 5.6 | 0.952 | 0.921 | 0.000673 |
| 19 | Canada occidental (Manitoulin), 120 mètres de profondeur | 83.0 | 14.6 | 2.4 | 0.828 | 0.801 | 0.000883 |
| 20 | Canada occidental (Bothwell), 185 mètres de profondeur | 84.3 | 13.4 | 2.3 | 0.857 | 0.838 | 0.000868 |
| 21 | Canada occidental (Petrolie), 160 mètres de profondeur | 84.5 | 13.5 | 2.0 | 0.870 | 0.851 | 0.000836 |
| 22 | Canada occidental | 82.7 | 13.5 | 3.8 | 0.844 | 0.815 | 0.001000 |
| 23 | Virginie occidentale (Roger's Gulch) | 83.2 | 13.2 | 3.6 | 0.857 | 0.824 | 0.000788 |
| 24 | Virginie occidentale (Mecook Wall) | 83.6 | 12.9 | 3.5 | 0.897 | 0.866 | 0.000704 |
| 25 | Birmanie (Rangoon) | 83.8 | 12.7 | 3.5 | 0.875 | 0.855 | 0.000774 |
| 26 | Chine (Foo-choo-foo) | 83.5 | 12.9 | 3.6 | 0.860 | 0.822 | 0.000824 |

(1) L'huile Bechebronner contenait aussi 0.25 pour 100 d'azote et 10.25 de résidu solide.

(2) La densité du pétrole circassien a été prise à 20° centigrades.

PORTIONS CHASSÉES PAR LA CHALEUR A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DANS 100 PARTIES

| 0° | 120° | 130° | 140° | 150° | 160° | 170° | 180° | 190° | 200° | 210° | 220° | 230° | 240° | 250° | 270° | 280° | 292° | 300° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 0.00 | » | » |
| » | » | » | » | » | » | 5.3 | » | 10.3 | » | 20.7 | » | 3.07 | » | 37.3 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | 7.7 | » | 12.0 | » | 17.3 | » | 23.0 | » | 28.7 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | 5.6 | » | 14.6 | » | 22.0 | » | 34.3 | » | 39.3 | 42.7 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 0.7 | 14.0 |
| .5 | 2.7 | » | 5.0 | » | » | » | » | » | 11.0 | » | 14.0 | » | » | 19.0 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 5.4 | 7.8 | » | » | 16.3 |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 8.6 | » | » | » | » |
| .1 | 4.6 | » | 8.7 | » | 13.7 | » | 14.3 | » | 21.7 | » | 25.3 | » | » | 32.3 | » | » | » | » |
| .0 | 4.0 | » | 9.8 | » | 14.3 | » | 23.3 | » | 27.0 | » | 30.7 | » | » | 36.7 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | 1.0 | » | 1.3 | » | 2.0 | » | » | » | » | 10.0 | » | 21.3 | » | » |
| .3 | 8.7 | » | 15.7 | » | 19.3 | » | 24.0 | » | 27.7 | » | 32.7 | » | » | 34.7 | » | » | » | » |
| » | 5.4 | » | 11.8 | » | 17.8 | » | 23.8 | » | 29.2 | » | 34.6 | » | » | 41.6 | » | » | » | » |
| » | 0.7 | » | 3.3 | » | 6.0 | » | 10.7 | » | 15.3 | » | 19.3 | » | » | 26.7 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | 7.7 | » | » | » | » | 17.9 | » | » | » | » |
| .8 | 16.2 | » | 39.9 | » | 54.9 | » | 65.6 | » | 75.4 | » | 79.8 | » | » | 88.6 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | 7.5 | » | 9.0 | » | » | 29.7 | 52.3 | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 9.7 |
| » | » | » | » | » | 6.0 | » | 14.7 | » | 19.7 | » | 28.1 | » | 35.8 | » | » | » | » | » |
| » | » | » | » | 10.4 | » | 14.0 | » | 19.2 | » | 19.6 | » | 21.6 | » | 32.0 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | 15.0 | » | 15.7 | » | 22.9 | » | 27.1 | » | 32.1 | » | 37.1 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | 3.0 | » | 9.0 | » | 14.0 | » | 20.2 | » | 28.2 | » | » | » | » |
| .4 | » | 5.5 | » | 10.1 | » | 16.5 | » | » | 21.1 | » | 23.4 | » | » | 30.7 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 8.9 | » | » | » | » |
| » | » | 4.3 | » | 5.3 | » | » | » | 6.0 | » | » | » | 8.7 | » | 13.3 | » | » | » | » |
| » | » | » | » | 1.6 | » | 12.4 | » | 28.0 | » | 41.6 | » | 51.6 | » | 60.8 | » | » | » | » |

C.-M. Warren, dans ses recherches, mentionne deux autres séries sur lesquelles ses travaux ne sont pas encore complets. L'une d'elles est une série homologue au gaz de marais, avec un point d'ébullition différent de celui des séries ci-dessus. L'auteur ajoute, toutefois, qu'il n'est pas trop certain que la formule de cette série soit $C^n H^{n+2}$. Il considère l'autre série comme homologue du gaz oléfiant, et les trois membres de la série qu'il a examinés sont comme il suit (*Proceedings Amer. Acad.*, octobre 1864) : $C^{10}H^{20}$; $C^{11}H^{22}$; $C^{12}H^{24}$. Il y a aussi la paraffine dont nous indiquerons ailleurs la position exacte, ainsi que le thallène et le pétrolucène que nous décrirons ensuite.

*Hydrocarbures gazeux dans le pétrole.* — On entend par là ces hydrocarbures qui existent dans le pétrole et qu'on obtient en le soumettant à une chaleur douce, mais qui, dès qu'ils sont séparés, ne se condensent en liquide qu'au-dessus de 0° centigrade. Ceux que l'on connaît jusqu'à ce jour sont les suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Gaz de marais**............ | $C H^4$ | **Hydrure butylique**........ | $C^4H^{10}$ |
| **Hydrure éthylique**......... | $C^2H^6$ | **Hydrure amylique**......... | $C^5H^{12}$ |
| **Hydrure propylique**........ | $C^3H^8$ | | |

L'hydrure butylique se condense en liquide, à environ 0 degré et est le liquide le plus léger connu, pesant 0.600, avec une densité de vapeur de 2.11. Il n'est affecté ni par l'acide nitrique ni par le brome; à l'aide de la lumière il se combine avec le chlore et forme le chlorure de butyle.

Ces hydrures sont tenus en solution dans le pétrole, à la manière de l'eau pouvant dissoudre les substances gazeuses.

Lorsque ces hydrures sont condensés et puis évaporés rapidement ils peuvent congeler le mercure.

On trouve dans le commerce divers liquides très-volatils qu'on a obtenus du pétrole, et dont quelques-uns entrent en ébullition au-dessous de 16° centigrades, mais ces produits mercantiles sont à l'état de mélange et portent les noms de *rhigolène, gazolène, chymogène,* etc.

*Hydrocarbures solides dans le pétrole.* — On a supposé que ces hydrocarbures étaient des produits qui se formaient pendant l'action de la chaleur sur le pétrole, mais il est incontestable que la paraffine, au moins, existe déjà formée dans le pétrole, bien qu'il soit également raisonnable de conclure qu'il en est une proportion plus ou moins grande qui se forme pendant la distillation. Dans quelques-unes des phases de la distillation du pétrole on obtient un mélange d'hydrocarbures épais et gélatineux qui côtoie en apparence la paraffine, mais qui ne peut la produire par la cristallisation. Or, si cette masse est distillée, la paraffine se cristallisera alors rapidement du produit de la distillation. On dit qu'il n'y a pas de paraffine dans les huiles lourdes de Californie.

*Paraffine.* — Cette substance est si bien connue et a été si complétement décrite que je ne donnerai qu'un résumé sommaire de ses propriétés. Tel qu'il est dans l'industrie, ce produit n'est pas un simple hydrocarbure, mais se compose évidemment d'une série de cette classe de composés, qui sont tous des hydrures du radical alcool. Un coup d'œil jeté sur le tableau suivant montrera la grande probabilité de ce fait.

| Paraffine de : | Point de fusion. | Paraffine de : | Point de fusion. |
|---|---|---|---|
| — | — | — | — |
| Boghead (houille)......... | 45.5° C | Tourbe................. | 46.7° C. |
| — — ........ | 62° | Cire du Japon .......... | 57 à 58° |
| Rangoon (poix).......... | 61° | Cire d'abeille........... | 62° |

La paraffine a été ordinairement regardée comme un mélange d'oléfiants, mais $C^n H^n$ exige 85°.71 centigrades, tandis que la paraffine considérée comme formée d'hydrures des radicaux de l'acool, donne :

| | | |
|---|---|---|
| Paraffine de la cire chinoise............. | $C^{54}H^{56}$ | — 85.2° C. |
| — cire d'abeille............. | $C^6H^{62}$ | — 85.3° C. |

Nous décrirons en détail, sous le titre d'*Industrie du pétrole*, la manière de se procurer de la paraffine du pétrole sur une grande échelle, ainsi que ses applications.

*Thallène.* — Cette substance est un autre hydrocarbure solide venant du pétrole, et c'est au professeur Henri Morton que l'on doit sa découverte et sa séparation à l'état de pureté. L'attention de ce chimiste fut attirée par un fluide goudronneux, de la coloration de la résine, qui se montre parmi les derniers produits de la distillation du pétrole. Lorsqu'on distille à nouveau les résidus laissés dans la distillation du pétrole pour la fabrication des huiles d'éclairage, afin d'obtenir les huiles lubrifiantes et la paraffine, on voit passer vers la fin de l'opération et lorsque le fond de l'appareil distillateur est presque ou même à la chaleur rouge, une matière résineuse épaisse d'une couleur miel foncé ou sépia claire, que l'on emploie comme lubrifiant pour les gorges des cylindres dans les laminoirs. C'est de cette matière qu'on extrait le nouveau corps par les procédés suivants :

On mélange la [matière goudronneuse ci-dessus décrite avec un volume de benzine égal au sien (naphte de pétrole léger), et on jette le tout sur un filtre solide où on le lave à fond avec le même dissolvant. Cette opération laisse une poudre brune, d'un vert olive, lamelleuse, qui constitue environ 3 pour 100 de la masse originelle et a toute l'apparence de l'anthracène brute du commerce. On lave ce nouveau produit avec l'alcool, et on le fait même digérer dans ce liquide, ce qui permet de retirer une matière brune dont la solution alcoolique a une fluorescence marquée. La substance est ensuite dissoute dans le benzol bouillant (produit du coaltar) et filtrée dans un entonnoir à manche; cette opération fournit une poudre noire qu'on laisse cristalliser par le refroidissement. Elle se dépose alors en très-petits cristaux aciculaires, réunis en touffes, et l'on effectue sa purification en la dissolvant de nouveau dans du benzol frais, et la laissant ensuite cristalliser. La substance ainsi obtenue a la couleur du chromate de potassium. Le tableau suivant des solubilités indique le motif du traitement que nous venons de décrire.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Benzine, | à chaud | (71°.C.), | dissout 1 partie dans ....... | 1.155 |
| — | à froid | (21°.C.), | — ....... | 2.900 |
| Alcool, | à chaud | (71°.C.), | — ....... | 4.172 |
| — | à froid | (21°.C.), | — ....... | 16.725 |
| Benzol, | à chaud | (70°.C.), | — ....... | 152 |
| — | à froid | (21°.C.), | — ....... | 95 |

Cette substance se dissout très-bien dans la térébenthine, et encore mieux dans le bisulfure de carbone et dans le chloroforme. Dans l'éther, l'huile d'olive et le bichlorure de carbone, elle est à peine aussi soluble que dans la benzine. Cette substance est incontestablement un produit de décomposition, et n'existe pas originellement dans le pétrole, mais on n'a aucune preuve positive de cette supposition. Quatre analyses extrêmes montrent quelle est la composition de ce corps purifié :

| | Première. | Deuxième. | Troisième. | Quatrième. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone ............. | 93.02 | 93.06 | 93.84 | 93.44 |
| Hydrogène ........... | 5.63 | 5.70 | 6.09 | 6.17 |

La composition de l'anthracène étant de : hydrogène, 5.61; carbone, 94.39, serait à peu près semblable à celle du corps en question, mais une étude plus étendue de ses propriétés physiques et chimiques montre que c'est une substance tout à fait différente.

Alors que l'anthracène se combine avec environ deux fois son poids d'acide picrique pour former le picrate, qui cristallise en longues aiguilles d'une riche couleur fraise, le thallène exige pour la saturation au moins quatre fois son poids d'acide picrique. Si on laisse refroidir sa solution chaude, il se forme une masse grenue de petits cristaux qui ont une riche couleur rouge-orange. Examinés sous le microscope, ces cristaux se montrent sous la forme de prismes courts avec terminaisons pyramidales bien définies.

L'acide sulfurique du poids de 60° Baumé, qui noircit rapidement l'anthracène, même à

la température ordinaire, donne au thallène une riche couleur vert d'herbe, qui reste invariable même après des semaines et malgré qu'on l'épure à une température de 60° centigrades.

L'acide picrique combiné aussi bien avec l'anthracène qu'avec le thallène ne montre aucune fluorescence, ce qui nous fournit une méthode commode de déterminer le point de saturation.

Un petit morceau de thallène solide, placé entre les lames de mica du phosphoriscope de Becquerel, a donné une vive lumière, avec une vitesse de rotation correspondant à une durée d'environ 1/500 de seconde pour l'action fluorescente, mais la solution benzol n'a montré aucune luminosité à la vitesse la plus grande qu'on ait pu donner à l'appareil.

Si l'on expose une solution de benzol chaude de thallène à la lumière intense, ce qui se fait le mieux en la mettant en présence du foyer d'une grande lentille, et si on la laisse ensuite refroidir, on observe que son caractère est changé en fort peu de temps. Il y a déposition de cristaux presque blancs, qui diffèrent du thallène sous le rapport de la fluorescence, et montrent d'autres bandes d'absorption; la quantité d'acide picrique nécessaire pour la saturation n'est plus aussi la même. Le professeur Morton a appelé cette substance *pétrolucène*.

*Développement de l'industrie du pétrole.* — Jusqu'en 1850, le pétrole n'était employé que dans la médecine ; on s'en servait en application externe pour certaines maladies sous le nom d'huile *seneca*.

Il n'était venu à l'esprit de personne de l'utiliser comme agent d'éclairage et de chauffage. Il a été fort bien dit par J.-T. Henry (à qui nous devons un très-intéressant ouvrage sur le pétrole) que le monde n'était pas encore prêt à le recevoir, et que c'est surtout à la chimie qu'on doit ces recherches expérimentales soutenues, qui ont démontré l'usage pratique du pétrole pour le confort domestique d'une civilisation raffinée.

C'est à la découverte de la paraffine, par Reichenbach, que tient la naissance et le progrès de l'industrie du pétrole.

La propriété précieuse de cette substance, qu'on ne découvrit d'abord qu'en si petite quantité, et son aptitude à remplacer la cire dans plusieurs de ses emplois, conduisirent les expérimentateurs à en rechercher une source plus abondante. Selligue, en France, entreprit la distillation des hydrocarbures du schiste, dans l'espoir de les employer comme agent éclairant, tout en essayant d'en extraire la paraffine. Mais ce ne fut que lorsque James Young, d'Écosse, eut découvert une méthode de la fabriquer sur une grande échelle, que l'existence de la paraffine fut reconnue par le monde civilisé comme ayant un avantage incalculable.

C'est en 1850 que Young prit une patente pour la fabrication de « l'huile de paraffine, ou de l'huile contenant de la paraffine, et pour la production de la paraffine avec la houille bitumineuse ».

On remarquera que dans ce procédé de Young, le carbone, tant liquide que solide, était formé en distillant la houille a une chaleur rouge basse ; la portion solide ou paraffine pouvait facilement servir à fabriquer des bougies et à remplacer le blanc de baleine et la cire, tandis que la partie plus lourde du liquide était employée à lubrifier les grosses machines; mais la grande masse d'huile n'avait pas encore trouvé un emploi utile. C'était là, évidemment, un agent d'éclairage excellent et à bon marché, mais on n'avait pas trouvé le moyen de le brûler sans inconvénient et avec une sécurité comparative. Pour atteindre ce but, il fallait trouver une lampe adaptée à son usage ; l'esprit ingénieux des inventeurs surmonta bientôt cette difficulté, et une lumière nouvelle, car elle l'était en réalité, jaillit dans le monde entier. Partout s'établirent des usines pour fabriquer de l'huile d'éclairage avec la houille, on abandonna presque les diverses sortes d'huiles grasses, et l'inventeur, James Young, amassa une fortune colossale, car ce ne fut que dix

ans après l'ouverture de son usine à huile de houille, que le pétrole attira l'attention du monde. C'est en 1860 que l'industrie du pétrole commença à se bien développer, et d'abord en Pensylvanie. En fait, c'est de ce moment que se manifesta la fièvre de l'huile qui se propagea avec plus de rapidité et beaucoup plus d'intensité que ne l'avait fait, quelque dix ou vingt ans avant, la fièvre de l'or de Californie et d'Australie.

On chercha alors l'huile en forant des puits artésiens dans ces parties de la contrée où la surface indiquait l'existence du produit, et l'on réussit dans plusieurs cas, d'une manière si merveilleuse que l'excitation qui se produisit n'a rien de surprenant. Un individu pauvre était fait millionnaire en un jour, et le simple paysan qui se couchait le soir sur son dur grabat se réveillait le matin pour apprendre qu'il jouissait d'une fortune princière. En fait, si l'on recueillait tous les récits des premiers jours de la région de l'huile en Pensylvanie, on en pourrait faire un suplément aux Mille et une nuits arabes.

Voici l'énumération des résultats que donnèrent quelques-uns des puits forés à cette époque.

En 1861, le puits Fountain était terminé et donnait un écoulement constant de 300 barils (1) par jour; il fournit ainsi pendant quinze mois. Du puits Phillips jaillit une source de 3000 barils par jour, et celle-ci venait à peine d'être épuisée qu'une autre, sortant subitement du puits Empire, débita aussi ses 3000 barils pour le même temps. Les puits Noble et Delamare coulèrent d'abord en raison de 3000 barils par jour, à partir de 1863, et continuèrent ainsi jusqu'en 1865; on estime qu'ils fournirent pour 3.000.000 de dollars d'huile.

A cette époque un simple acre (40 ares 47 centiares), qu'on supposait propre à donner un puits d'un débit moyen, se vendait 150.000 dollars, et c'est ainsi que continua le développement de l'industrie du pétrole, excité par un esprit de spéculation qui surpassa de beaucoup celui des recherches de l'or en Californie et en Australie.

*Production du pétrole.* — Étant donnée cette source merveilleusement abondante du pétrole, quel est le rendement annuel de ce produit minéral par année? Voici les renseignements officiels pour l'année 1872 :

| | |
|---|---|
| Régions pétrolifères de Pensylvanie | 1.046.240.000 litres. |
| Virginie occidentale, Ohio et Kentucky | 52.000.000 — |
| Canada | 84.800.000 — |
| TOTAL POUR 1872 | 1.183.040.000 litres. |

Ce rendement a toujours été en augmentant graduellement, comme on peut le voir par le relevé suivant :

En Amérique, dans l'année 1872, le produit moyen était par jour de 20.271 barils (chaque baril égale 160 litres); en 1871, il avait été de 18.100 barils, et, en 1870, de 17.900 barils. Le Canada a fourni beaucoup plus qu'aujourd'hui et que pendant les deux dernières années; la valeur moyenne a été de 3 cents (30 centimes) par litre, ce qui fait pour le produit de 1872 une somme de 38.000.000 de dollars.

La quantité produite et en magasin en 1875 excède le résultat ci-dessus, comme on peut le voir par le renseignement suivant qui m'a été donné par M. F.-S. Peace, de Buffalo :

| | |
|---|---|
| Quantité d'huile en magasin le 1er janvier 1875 | 4.104.703 barils. |
| Quantité d'huile produite en 1875 | 8.787.506 — |
| TOTAL | 12.892.209 barils. |

(1) Le baril vaut environ 160 litres.

La consommation totale du pétrole brut dans le monde a été, en 1872, de 6.664.000 barils, ce qui fait un accroissement de près de 11 pour 100 sur celle des années précédentes; et si l'on ajoute à cela les huiles tirées du schiste et de la houille, la consommation de ces hydrocarbures ne peut manquer d'être actuellement dans le monde de 400.000.000 de gallons (1.820.000.000 litres).

L'huile brute telle qu'elle sort des puits n'est pas employée dans les arts, excepté cette variété d'huile lourde appelée *huile lubrifiante*, qui peut servir à l'état brut pour les machines, et si elle est plus estimée de ceux qui sont lancés dans cette industrie, c'est parce qu'elle atteint un prix plus élevé sur le marché.

Cependant, ce n'est qu'après avoir subi une distillation fractionnée et un traitement chimique que le pétrole devient propre à divers usages dans les arts; et, comme on peut le supposer, cette industrie est très-largement exploitée en Amérique. Dans la région à huile de Pensylvanie on produit 1.500.000 litres d'huile épurée par jour, et, dans la ville de New-York, près de 2.000.000 de litres. Il existe une raffinerieà Cleveland (Ohio), où l'on travaille, dit-on, 1.800.000 litres par jour, et il est bien d'autres établissement de ce genre dans les États de l'Ouest et de l'Est.

*Industrie chimique du pétrole.* — Le pétrole brut, tel qu'il sort des puits, est soumis à la distillation; alors ses constituants les plus volatils se dégagent d'abord, sous forme de vapeurs, ils se condensent en passant à travers un serpentin en fer entouré d'eau froide, et sont recueillis comme benzine et naphte. Puis apparaît l'huile à brûler ou kérosène, qui est suivie par une huile plus lourde contenant de la paraffine, et dont on peut se servir pour lubrifier les machines. Il reste enfin dans l'alambic un faible résidu de goudron ou coke.

La portion du produit qui est destinée à faire de l'huile d'éclairage est ensuite soumise à l'action de l'acide sulfurique pour enlever la couleur et l'odeur ainsi que pour détruire un peu de goudron qui s'y trouve encore. On traite alors l'huile claire avec un alcali, pour neutraliser les dernières traces de l'acide. Enfin les raffineurs soigneux la soumettent à une température peu élevéè pour en expulser une petite proportion de benzine qu'elle contient. Ainsi purifiée, cette substance est l'huile de kérosène qui se vend sur le marché.

Les plus grands établissements consacrés à ces opérations se trouvent en Amérique, et nous allons faire tous nos efforts pour donner, autant que nous le permettent les limites de ce rapport, les renseignements les plus complets sur ces opérations dont nous emprunterons les détails nécessaires aux usines à pétrole les mieux dirigées. Les usines en question sont celles de Samuel Downer, de Boston, qui a entrepris, depuis 1866, la distillation des hydrocarbures sous la direction d'un très-compétent et très-habile gérant, M. Merrill. Je dois ici remercier MM. S. Dana Hayes et Benjamin Silliman de leurs informations détaillées, et surtout ce dernier chimiste qui, mieux que personne du pays, connaît complétement et dans tous ses points cette partie du sujet. C'est à ce savant que je dois aussi ces idées originales sur certains phénomènes qui se passent durant la distillation et qui seront plus amplement mentionnés dans l'article intitulé *Dissociation* (craking).

Ce n'est que vers 1859 et 1860 qu'on a commencé de distiller le pétrole pour en faire usage, et l'on comptait à cette époque quinze établissements environ qui ne s'occupaient exclusivemeent que de ce produit. Depuis lors le nombre des fabriques a considérablement augmenté et quelques-unes, aux dimensions gigantesques, possèdent des alambics en fer forgé qui peuvent tenir individuellement 80.000 gallons ou 400.000 litres. Les principes sur lesquels est basée la purification du produit brut sont à peu près les mêmes dans tous les établissements, mais il n'en existe pas de plus étendu et de mieux disposé que celui de la *Downer kerosene oil Company*, de Boston, dont j'ai pu condenser les opérations sous une forme tabulaire, grâce à l'aide précieuse du professeur Silliman. Les principes d'épuration sont :

Distiller d'abord l'huile brute par distillation fractionnée; traiter ensuite ce même pro-

duit par l'acide sulfurique et enfin laver l'huile avec la soude caustique. Avant d'étudier les produits spéciaux qui se rattachent à cette industrie, je donnerai sous forme de tableau un résumé des différentes opérations.

Système général du traitement du pétrole brut de Pensylvanie, pratiqué par la *Downer kerosene oil Company, Boston et Corry, Pa.*

### Tableau I.

La densité moyenne de l'huile brute = 45° Baumé. 300 barils = 12.000 à 13.000 gallons (60.000 à 65.000 litres) d'huile brute sont traités par la *vapeur vive* (c'est-à-dire à 100° centigrades) au moyen d'un serpentin placé dans un très-grand alambic cylindrique et produisent de la *gazoline* et du *naphte* raffinés C, B et A dans la proportion de 15 pour 100 de l'huile brute sur laquelle on opère, comme suit, savoir :

1. — Gazoline brute à 80° = 1-2 pour 100. On n'emploie aucun acide dans le traitement de celle-ci qui, redistillée à la chaleur sèche, fournit de la gazoline à 90-83° B, qu'on utilise pour carburer le gaz (*a*), 60 centimes le gallon. 83°-80° se rapportent à la gazoline brute pour redistillation.

2. — C. Naphte comprend les produits de 80°-68° B.

3. — B. Naphte comprend les produits de 68°-64° B.

4. — A. Naphte est de 64°-60° B.

Ces divers produits sont traités comme suit (voir la colonne suivante) :

Naphte brut C jusqu'à 70° B. est traité avec 4 onces d'acide sulfurique par gallon et lavé avec la soude caustique, le tout redistillé à froid par la vapeur de la solution alcaline.

Le naphte C est compris entre 80°-68° Baumé, moyenne, 70 degrés. Il est employé pour vernis, lampes à éponge, peintures, etc. Il est surtout exporté en Europe. Sa valeur aux États-Unis est de 40 centimes, et, par exploitation, de 28 centimes. Ce produit est connu dans le commerce sous le nom de *benzine-naphte*.

Le naphte lourd jusqu'à 60° B. est traité, comme C. par l'acide et l'alcali et redistillé de la soude, et il est jusqu'à 68° = C *naphte*, *fini* : de 68°-64° = B naphte *fini*, et de 64°-60° = A naphte, *fini*. Au-dessous de 60°, le produit passe à l'huile brute. Le naphte B est employé surtout aux États-Unis pour les vernis de voitures et de peintures, etc. ; mais on en exporte peu. Le naphte A est utilisé pour fabriquer des tapis en toile cirée et du cuir factice : sa valeur est la même que celle de l'huile d'éclairage. Ce produit est une spécialité de la *Downer Company*, et son type = 62° Baumé.

Reste dans l'alambic de l'huile à brûler brute (voir Tableau II).

Résumé du Tableau I. — Huile 45° B. donne 12-15 pour 100 de *gazoline* et de *naphte finis*, savoir :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 pour 100 de gazoline... | = | 90°-83° B. | 2-2 1/2 pour 100 de A naphte... | = | 62° B. |
| 10 — C naphte. | = | 70° » | 12-15 — de produit total léger, net. | | |
| 2-2 1/2 — B — | = | 65°-66° » | | | |

### Tableau II.

Traitement de l'huile à brûler brute, restant dans la proportion de 88 à 85 pour 100 du tableau I, au-dessous de 60° Baumé. Le produit de (1), au-dessous de 60° Beaumé, est distillé dans des alambics en fonte cylindriques avec fond en fer forgé à forme meniscoïde, par le feu, avec 2 pour 100 de solution de soude de 14° Baumé. Le produit obtenu se divise comme suit, savoir :

*Huile n° 1.* — 50 pour 100 de 58°-40° B. — Fournit l'huile à brûler brute. Celle-ci est traitée par 4 onces par gallon d'acide sulfurique à 75 pour 100 en agitant violemment pendant une demi-heure. On la sépare ensuite de la substance goudronneuse, on la lave à l'eau et on l'agite de nouveau pendant une heure avec 2 pour 100 d'alcali. Le jour suivant, on la sépare de l'alcali, on la lave dans une grande quantité d'eau et on la fait passer avec la pompe dans l'alambic à feu sur une solution de 4 pour 100 de soude. Distillée alors tant que sa couleur est bonne = 80 pour 100. Le kérosène type de Downer est de 45° B., e à l'épreuve d'une température de 51.17 degrés cen-tigrades.

Les 20 pour 100 qui restent retombent à l'huile à brûler brute jusqu'à 36° B., la couleur s'éloignant trop de celle du type.

Au-dessous de 86° B., le produit passe complétement à l'huile à machine bonne à refroidir et pour la paraffine.

Les cokes ou résidus sont mis en réserve pour un traitement particulier.

*Huile n° 2.* — 20 pour 100. Est traitée comme le n° 1 dans un alambic sur lessive de soude.

Au-dessus de 36° B., elle monte l'huile à brûler brute n° 1 ; au-dessous de 36° elle descend à l'huile à machine pour être refroidie et préparée pour l'extraction de la paraffine.

*Au-dessous* de 36°-25 pour 100, le produit passe à l'huile lubrifiante brute, et est traité par 4 onces d'acide par gallon sur de l'eau à 100° centigrades pendant une heure ; on le distille ensuite d'une solution à 2 pour 100 d'une lessive de soude. De ce produit ainsi obtenu, celui au-dessus de 40° B. monte à l'huile brute à brûler n° 1; de 40° à 36°, il passe à l'huile brute à brûler n° 2 ; de 36° et *plus bas*, tant que la couleur est bonne, il descend à l'huile à machine, pour être refroidie et pressée pour l'extraction de la paraffine. Les cokes — 3 pour 100 — vont aux réservoirs à résidus. — Perte, 3 pour 100.

Résumé des opérations du Tableau II

| | |
|---|---|
| Huile n° 1 — 45° B .............. | 50 pour 100. |
| — n° 2 — .............. | 20 — |
| — à lubrifier .................. | 25 — |
| Cokes ou résidus .................. | 3 — |
| Perte ........................... | 2 — |
| | 100 |

**Tableau III.**

HUILE POUR MACHINES = 36° BAUMÉ ET AU-DESSOUS

Cette huile deux fois distillée et refroidie dans des barils enfermés dans une chambre froide pendant une semaine avec glace et sel à la température de — 3°.33 centigrades = *paraffine brute écailleuse.* (Voir tableau IV.)

Le magma cristallisé soumis à la pression dans des sacs en toile = *huile lubrifiante exprimée*, qui est en partie vendue comme *huile à fusée* de 32° Baumé, au prix en gros de 1 franc le gallon. Pour obtenir l'*huile carburée lourde inodore de Merrill,* on met cette huile brute provenant de la paraffine pressée dans un alambic à feu pouvu d'un serpentin à vapeur fermé et ouvert à volonté ; on allume le feu et lorsque l'huile atteint une température de 144 à 149° centigrades, on fait passer de la vapeur à travers le serpentin ; quand la vapeur surchauffée a acquis la température convenable, on lui permet de couler du tuyau perforé sous l'huile. On recueille ainsi sur l'eau condensée 20 à 30 pour 100 de produits légers, ainsi que les corps empyreumatiques et offensifs compris entre 50 et 52° Baumé. De ceux-ci, celui de 50-40° Baumé va à l'*huile brute pour machine,* et celui compris entre 40 et 50° Baumé descend à la *cétine minérale.* L'huile laissée dans l'alambic par ce traitement = l'*huile carburée lourde non blanchie de Merrill*, de 29° Baumé. Elle est employée

pour apprêter le cuir et la laine et pour falsifier les huiles grasses, les huiles d'olive, etc.

Pour enlever la fluorescence on se sert d'acide chromique en place d'acide sulfurique.

**Tableau IV.**

PARAFFINE BRUTE ÉCAILLEUSE

Pressée = 25 pour 100 d'*huile lubrifiante* de 32° Baumé. *Le magma écailleux pressé* = $^3/_4$ de livre par gallon de l'huile à lubrifier à 32 pour 100, extraite de la masse refroidie dans le tableau III.

Pour raffiner ce produit cristallisé, on le fait fondre dans une cuve ouverte en y injectant de la vapeur vive, avec 1 pour 100 de lessive de soude caustique ; on le retire soigneusement de la lessive sodique, et l'on y ajoute 25 pour cent de naphte C. On mélange bien le tout et on le laisse à part pendant trois ou quatre jours dans des bassines métalliques peu profondes et dans un endroit froid pour qu'il puisse cristalliser. On le coupe ensuite en morceaux et on le met dans des sacs qu'on soumet à l'action d'une presse hydraulique.

*Stock de paraffine n° 1.* — Refondu avec du naphte C sur lessive alcaline, recristallisé et pressé successivement trois fois, il fournit de gros cristaux de paraffine qui fondent à 54°.45 centigrades. Les huiles exprimées passent au naphte brut C.

*Stock de paraffine n° 2.* — Traité de la même manière, fournit un produit en petits cristaux de moindre valeur, qui fondent à environ 46°.67 centigrades.

Il est vendu comme *gomme à chiquer* dont un seul marchand à Bangor écoule 75.000 livres par an pour ce singulier usage.

**Tableau V.**

COKES. (RÉSIDUS SOLIDES). POIDS SPÉCIFIQUE MOYEN = 28° BAUMÉ

Redistillés sur une solution alcaline à 2 pour 100, donnent le rendement suivant :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 20 pour 100 au-dessus de 40° B., montant au n° 1. Huile d'éclairage brute (II). | 15 pour 100. 40°.36 B. passant au n° 2. Huile d'éclairage brute (II). | 50 pour 100. 36° B., et tant que la couleur est bonne donnant l'huile lubrifiante brute (III). | 10 pour 100 de cokes sont mis aux cuves à coke. 5 pour 100 de perte. |

**Tableau VI.**

BOUE (RÉSIDUS DES LAVAGES)

On emploie la boue alcaline pour laver la boue huileuse, et puis on s'en débarrasse comme matière inutile.

Le résidu *boueux acide*, 48°50 Baumé, est laissé au repos deux jours et l'on en retire l'huile qui surnage (*huile boueuse acide*). On vend cet acide tout à fait impur au prix de 1 dollar pour 12 gallons ou 36 litres, aux fabriques de superphosphates.

L'huile boueuse est ensuite lavée avec des résidus alcalins et redistillée séparément sans fractions; elle donne 80 pour 100 d'huile et 20 pour 100 de coke et de perte. Ce coke est utilisé comme combustible et l'huile est redistillée sur de l'alcali et fractionnée comme huile brute au-dessous de 60° Baumé.

**Tableau VII.**

HUILE D'ÉCLAIRAGE (*Downer's mineral sperm*) (1).

Cette désignation constitue la marque de fabrique d'une huile dense de 36° Baumé, dépourvue de toute odeur empyreumatique et qui convient spécialement à l'éclairage domestique et à celui des locomotives.

Pour la produire, on prend toute l'huile brute distillée de 40-32° Baumé que l'on traite d'abord par 4 onces d'acide par gallon, qu'on lave ensuite dans l'eau alcaline et

---

(1) On a donné à cette huile de la fabrique Downer le nom de *mineral sperm*, parce que, épurée, elle ressemble à l'huile de baleine.

qu'on distille dans l'alambic à feu sur une lessive sodique. Elle est à l'épreuve d'une température de 148° centigrades et a peu d'odeur. Sa densité est comprise entre 40 et 34 degrés, en moyenne 36 degrés. Au-dessous de 34 degrés et plus bas, elle passe à l'huile pour machines, propre à refroidir et à presser pour l'extraction de la paraffine.

**Tableau VIII.**

COMPOSITION MOYENNE DU PÉTROLE BRUT DE PENSYLVANIE DE 45° BAUMÉ

| | Pour 100. | Pour 100. | |
|---|---|---|---|
| Gazoline | 1 | 1 1/2 | 26 1/2 naphtes. |
| Naphte C | 10 | 10 | |
| Naphte B | 2 | 2 1/2 | |
| Naphte H | 2 | 2 1/2 | |
| Huile d'éclairage type | 50 | 54 | |
| Huile lubrifiante raffinée | .. | 17 1/2 | |
| Paraffine = 4 1/2 livres par baril | .. | 2 | |
| Perte | .. | 10 | |
| | | 100 | |

Chez plusieurs manufacturiers, une portion, — la moitié environ, — des naphtes retourne à l'huile d'éclairage, augmentant sa proportion de 60 à 65 pour 100, avec une perte proportionnelle de sécurité.

*Rhigolène.* — On fabrique ce produit en distillant la gazoline (qui est le pétrole le plus léger — naphte) au moyen de la vapeur et en condensant le premier distillé à l'aide de glace et de sel. On convertit ainsi 10 pour 100 de gazoline en un liquide le plus léger de tous ceux connus — du poids spécifique de 0.625 et bouillant à 15°.56 centigrades.

L'évaporation de ce liquide est si rapide à la température ordinaire qu'elle fait baisser le thermomètre jusqu'à — 28°.34 centigrades. Il est employé en chirurgie pour produire l'anesthésie locale.

*Huile hydrocarburée neutre lourde* (*dépourvue d'odeur*) *de Merrill.* — Comme cette huile est maintenant en grand usage dans l'industrie, il convient d'en dire quelques mots.

Le procédé pour la fabriquer consiste essentiellement à traiter les huiles lourdes distillées, d'une densité inférieure à 45° Baumé, par une chaleur bien régulière, et préférablement par un courant de vapeur surchauffée, pour en vaporiser les corps légers, en laissant en arrière dans l'alambic les 4 cinquièmes environ de la quantité primitive, pratiquement inodore. Cette huile, après qu'on en a extrait la paraffine et qu'on l'a traitée comme d'habitude par l'acide et l'alcali, remplace admirablement les meilleurs lubrifiants et les huiles lourdes neutres. On a supposé que les odeurs dans les huiles lourdes proviennent de matières qui se décomposent à la température à laquelle les huiles lourdes se vaporisent et passent ; que ces matières, après qu'elles sont condensées avec les huiles lourdes, se vaporiseront à une température inférieure à celle qu'exigent la vaporisation et la distillation des huiles lourdes, et qu'on pourrait, par conséquent, les séparer de ces huiles en chauffant celles-ci dans un alambic fermé à une température moins élevée que celle que demande la distillation de l'huile lourde, et en évitant cette opération, car la température qu'elle demande suffirait pour reproduire de nouvelles portions de matières odorantes.

Twedle a imaginé un procédé pour arriver au même résultat que Merrill, mais après des expériences comparatives soigneusement faites par Sillimann, Chandler et Hays ; il paraîtrait qu'il n'y a pas de comparaison possible à établir, relativement à leur nature, entre les produits qui proviennent d'une même quantité donnée de matière brute. Le procédé de Merrill est simplement une méthode de distillation fractionnée qui enlève, par le moyen d'une température régulière et d'un courant de vapeur, les produits pyrogénés existants déjà formés dans le sein de la masse par les températures plus élevées qui ont été employées dans les opérations antérieures, et évite la production de tous nouveaux produits du même genre en maintenant une température suffisamment basse.

On apprécie pleinement l'avantage d'avoir une huile lubrifiante exempte d'odeur, quand on sait par expérience que lorsqu'on emploie un hydrocarbure lourd, ne contenant pas plus de 1 ou 2 pour 100 d'huile légère offensant l'odorat, dans un local chaud, pour graisser des machines, l'atmosphère entière de la pièce est imprégnée des odeurs pénétrantes et désagréables de ces produits volatils; avant l'usage de ces huiles débarrassées d'odeurs désagréables, les fabriques souffraient beaucoup de cet inconvénient. C'est un fait singulier que l'huile brute, lorsqu'elle coule des puits en Pensylvanie, avant toute distillation, n'ait aucune des odeurs mauvaises dues au produit pyrogéné de la distillation, comme le démontrent le kérosène (pétrole) mal rectifié et l'huile lubrifiante.

L'emploi de cette huile épurée s'étend de plus en plus chaque jour en Amérique et en Europe, et elle est en voie de remplacer les meilleures formes de lubrifiants parmi les huiles grasses.

Sa consommation en Amérique a été, en

| | |
|---|---|
| 1868 .................. | 1.104.888 litres. |
| 1869 .................. | 1.861.160 — |
| 1870 .................. | 3.200.000 — |

et depuis cette époque elle a toujours été en augmentant chaque année.

*Procédés pour débarrasser le pétrole des composés sulfureux.* — Certains pétroles, comme ceux qui viennent du Canada et du Kentucky, contiennent des composés sulfureux qui s'attachent à tous les produits distillés; et, pendant un certain temps, cette classe de pétroles n'eut qu'une valeur comparativement faible dans le commerce.

Ils sont maintenant purifiés et rendus aussi inodores que presque toutes les formes de cette substance.

Pour enlever les composés sulfureux, la seule méthode employée par quelques manufacturiers consiste dans la distillation du pétrole traité par la soude caustique et dans l'agitation avec le même agent. L'huile Downer est toujours distillée dans le dernier jet d'une lessive sodique de 20° Baumé, dans la proportion d'environ 3 pour 100 du volume de l'huile à distiller.

Ce dernier traitement alcalin n'est pas généralement pratiqué par les distillateurs américains, parce qu'il augmente un peu les frais de fabrication et change la couleur du distillé. Il a, cependant, l'avantage important d'enlever les dernières traces de l'acide sulfurique qui a été employé dans les premières phases de l'opération et d'empêcher ainsi l'encroûtement de la mèche, qui est un inconvénient sérieux lorsqu'on emploie de l'huile d'éclairage conservant une trace d'acide. Les pétroles de Pensylvanie sont tellement dépourvus de composés sulfureux qu'ils n'exigent, pour être bons à l'usage, que le traitement par l'alcali. Or, les huiles du Canada sont légèrement sulfurées, et ce soufre du produit brut se communique à tous les produits de la distillatien. On a employé avec succès la litharge pour absorber le soufre, mais ce procédé ne s'est pas généralisé; on s'est aussi servi du plombate de soude, de l'acide nitrique avec un peu de chlorure de chaux, et de la vapeur surchauffée qui a donné d'excellents résultats. Mais il a été parfaitement établi qu'aucun de ces systèmes n'a rempli le but proposé.

*Coût d'une raffinerie de pétrole en 1874.* — Il peut être intéressant pour les chimistes praticiens de savoir ce que coûte une raffinerie montée pour fabriquer une quantité donnée d'huile, aussi donnerai-je l'énumération des appareils et le prix de chacun d'eux pour le travail de 900 barils (36.000 litres) d'huile brute par semaine. L'état des frais est basé sur les prix-courants d'Amérique, et s'élevait à 40.000 ou 50.000 dollars (200.000 à 250.000 fr.), y compris l'achat de trois alambics pour l'huile brute, chacun fonctionnant à deux charges de 24.000 litres par semaine.

Un alambic à naphte.

Cuves. — Une cuve pour l'huile brute de la capacité de 960.000 litres; trois cuves pour huile d'éclairage brute, tenant chacune une charge; deux cuves pour huile d'éclairage raffinée de 640.000 litres; une cuve à naphte brut de 32.000 litres; une cuve à naphte raffiné de 160.000 litres.

Un agitateur, travaillant une charge par jour, avec pompes à air.

Bouilleur avec pompes et machines.

Machine à vapeur de la force de douze à quinze chevaux pour pompes à air, etc.

Pompes. Cinq à six pompes à vapeur.

Un pareil établissement est suffisamment grand pour permettre d'opérer avec avantage et profit.

Les alambics qu'on emploie actuellement dans les établissements les plus considérables ont des dimensions prodigieuses, et nous avons déjà décrit leurs avantages particuliers. On leur donne la forme de cuves et ils contiennent de 80.000 à 400.000 litres chacun.

Les parois de l'alambic sont en fer forgé et le fond est en fonte. Chaque appareil peut distiller de 100 à 200 charges avant qu'il soit nécessaire de le réparer ou de le remplacer.

*Dissociation ou brisement* (cracking) *des produits du pétrole pendant la distillation.* — C'est un phénomène chimique très-intéressant et curieux qui se passe pendant la distillation du pétrole brut et de ses produits. Il était signalé, pour la première fois, déjà en 1855, par le professeur Silliman, dans un rapport sur le pétrole de Venango County (Pensylvanie). Il a été mis en doute pendant plusieurs années, mais il est aujourd'hui accepté par les chimistes qui ont connaissance des phénomènes qui ont lieu dans la rectification et la purification du pétrole. Il n'est pas douteux qu'une portion des hydrocarbures, fournis par la distillation du pétrole, ne soit déjà formée dans l'article brut; mais il est aussi certain que de nouvelles formes d'hydrocarbures se produisent pendant l'opération distillatoire, surtout dans le cas des produits moins volatils, qui subissent une transformation appelée *cracking* (brisement, fractionnement, dissociation), dans laquelle il se forme deux ou plusieurs hydrocarbures d'un seul, par suite de ce qu'on suppose être un changement moléculaire.

Cela, toutefois, n'explique pas la transformation; il y a évidemment quelque chose de plus. C'est une décomposition actuelle, d'où résulte un dépôt de carbone comme dans la distillation destructive, et je doute qu'il convienne d'adopter ce terme *cracking* au lieu de décomposition, tant qu'on n'aura pas prouvé plus clairement que la chaleur sépare un hydrocarbure d'une composition fixe parfaitement établie (comme on peut s'en assurer par le point d'ébullition), simplement en deux hydrocarbures de points d'ébullition différents, sans dépôt de carbone et sans dégagement d'hydrogène.

Le résultat des expériences de Warren démontrant la possibilité d'obtenir des hydrocarbures à points d'ébullition fixes avec un grand écart de température entre eux, et qui restent les mêmes après des distillations répétées, nous engage à adopter la théorie que lorsqu'un hydrocarbure est obtenu durant la distillation, qui n'y existait pas auparavant, cet hydrocarbure peut être regardé plutôt comme le produit de la distillation destructive que comme un simple arrangement nouveau des molécules d'une substance, de manière à en constituer deux autres. Si l'on entend le terme *cracking* dans ce dernier sens, les homologues du gaz de marais ne peuvent être dérangés (*cracked*). Il est évident que l'oxygène dans le pétrole brut a une action puissante à exercer pour déterminer le caractère de quelques-uns des produits de la distillation, surtout vers la fin de l'opération.

Quoi qu'il en soit, cette partie de l'examen chimique du pétrole n'est pas encore élucidée, quoiqu'on ait fait beaucoup d'efforts dans cette direction.

Ce fractionnement (*cracking*) des hydrocarbures lourds en hydrocarbures légers et en carbone a été pratiqué dans l'industrie avant qu'on eût commencé de rectifier le pétrole, mais il devint beaucoup plus étendu après l'usage de ce dernier produit.

*Conversion des naphtes légers en huiles lourdes.* — On dit que cette conversion s'accomplit en chauffant les vapeurs des naphtes au-delà de leur point d'ébullition. S. Dana Hayes a fait des expériences qui tendent à le prouver, en opérant sur des huiles provenant de naphtes distillés à une température au-dessous de 149° centigrades. Ces huiles très-légères étaient chauffées dans un appareil employé dans un but spécial dans l'industrie, par lequel la vapeur des huiles est tenue en suspension dans la vapeur d'eau sous la pression fournie par de la vapeur au-dessus de 100° centigrades, mais ne montant jamais à

150° centigrades. Dans ces circonstances les gaz légers, non condensables, et les vapeurs, montent au-dessus et les huiles lourdes tombent en bas dans le naphte au-dessous; il a été reconnu que plus longtemps les vapeurs sont tenues ensemble dans l'appareil, chauffées et sous pression, et plus sont parfaites les décompositions; dans différentes expériences on a obtenu des naphtes dans la proportion de 2 à 10 pour 100 d'huile lourde. L'huile hydrocarburée lourde que l'on produit de cette manière est d'une couleur brun-jaunâtre foncé et a l'odeur, lorsqu'elle est fraîche, du naphte qui lui est attaché; mais, après quelques jours d'exposition à l'air, elle perd cette odeur et devient presque neutre ou comparativement exempte d'odeur désagréable. Sa pesanteur varie suivant celle du naphte adhérent; son point d'ébullition est supérieur à 204°.45 centigrades. Elle ne s'évapore pas à la température ordinaire, laisse sur le papier une tache graisseuse permanente, est un excellent lubrifiant pour machines et, lorsqu'elle est distillée de nouveau à de hautes températures, se divise en hydrocarbures liquides légers et lourds, en paraffine et en carbone séparé. C'est essentiellement une huile de paraffine, comme celle de même densité qu'on obtient par distillation directement du pétrole ou de ses produits lourds.

Dans le raffinage du pétrole pour obtenir de l'huile d'éclairage, on a cherché à séparer les produits lourds et à les convertir en hydrocarbures légers, généralement connus dans le commerce, en Amérique, sous le nom de *kérosène*. On a imaginé, dans ce but, plusieurs formes d'appareils distillatoires, dans lesquels les vapeurs de ces corps, chauffées au-dessus de leurs points d'ébullition, sont d'abord décomposées ou dissociées entièrement en huile d'éclairage. Mais l'appareil employé par Hayes démontre que les naphtes des pétroles légers, et probablement les naphtes distillés de la houille et d'autres sources, peuvent être séparés, à une température inférieure à 149° centigrades, en produits légers et en produits lourds, dont les derniers sont des huiles à paraffine qui appartiennent a une classe d'hydrocarbures complétement différents du naphte originel.

Grâce à l'obligeance du professeur B. Silliman, j'ai reçu une copie de son rapport sur le pétrole provenant de Venango County (Pensylvanie). Ce Mémoire, qui n'a jamais été publié dans aucun journal scientifique (1), contient les résultats des recherches étendues qui furent poursuivies par l'auteur au printemps de 1855, et qui sont incontestablement les premières études chimiques qui aient été faites sur les distillations de ce pétrole. Le professeur Silliman dit : « L'incertitude des points d'ébullition indique que les produits obtenus aux températures citées ci-dessus étaient encore des mélanges d'autres produits, et la question s'impose à nous de savoir si l'on doit regarder ces différentes huiles comme des *éductes*, ou s'il faut plutôt les considérer comme étant produites par la chaleur et la seule action chimique d'une température élevée, qui suffit pour effectuer des changements dans la constitution de plusieurs produits organiques, et développer de nouveaux corps qui n'existaient pas auparavant dans la substance originelle ».

Et plus loin, on trouve dans le rapport : « La paraffine, avec laquelle abonde cette portion d'huile, n'existe pas déjà formée dans le produit brut originel, elle est un résultat de la haute température employée dans le procédé de distillation par lequel les éléments sont arrangés d'une manière nouvelle. »

Lorsqu'il décrit les propriétés de l'huile d'éclairage distillée de ce pétrole, le professeur Silliman signale le résultat d'une expérience comme suit : « Exposée pendant plusieurs jours dans un vase ouvert, et à une chaleur régulière au-dessous de 100° centigrades, l'huile se dégage graduellement en vapeur, comme on peut le voir par les taches qu'elle imprime au papier qui sert à couvrir le vase pour le protéger de la poussière, et aussi par la diminution sensible qu'elle éprouve. Six ou huit onces fluides (2) d'huile exposées

---

(1) Le *Moniteur scientifique*, années 1872 et 1873, a publié un Rapport de M. C.-J. Chandler, portant pour titre : « Rapport sur l'huile de pétrole; ses avantages et ses inconvénients considérés au point de vue spécial de prévenir les dangers qu'entraîne le commerce du kérosène et du naphte »

(2) L'once fluide = $0^{\text{lit}}.028396$.

de cette façon dans un vase métallique pendant six semaines ou plus, à une chaleur n'excédant pas 94° centigrades, diminuèrent graduellement et lentement, prirent une coloration jaune et laissèrent finalement un petit résidu brun-foncé, luisant comme la résine, ou une substance poisseuse qui, par le froid, devint dure et cassante. » Les échantillons d'huile expérimentés étaient presque absolument incolores. Ce fait est remarquable quand on se rappelle que la température de la distillation était supérieure à 260° centigrades.

Il est intéressant de signaler que le professeur Silliman, dans ces premières recherches de laboratoire, avait reconnu la production de corps entièrement nouveaux par la distillation destructive du pétrole, tels qu'on les produit actuellement en grandes quantités dans les opérations manufacturières.

La division ou dissociation (*cracking*) du pétrole, comme résultat nécessaire de la distillation sur une grande échelle, n'a été généralement reconnue ou admise que plusieurs années après la rédaction de ce rapport, et il y a même aujourd'hui plusieurs chimistes qui la considèrent comme la suite de simples distillations *fractionnées:* mais il suffit de remêler ensemble les distillés et d'essayer de rétablir le pétrole pour prouver amplement combien les produits diffèrent de la substance originelle.

Le pétrole, sur lequel le professeur Silliman a fait le rapport déjà cité, ne fournissait aucun des naphtes légers dont j'ai parlé ; son distillé le plus léger avait un poids spécifique de 0.733 et un point d'ébullition supérieur à 205° centigrades, probablement parce qu'il avait flotté sur de l'eau exposée au soleil ou parce que c'était de l'*huile de surface* épaisse. La plus grande partie du pétrole qu'on obtient aujourd'hui des puits de Pensylvanie, donne à la première distillation, faite au moyen de la vapeur ou autrement, 15 pour 100 environ de naphte léger, que l'on appelle vulgairement gazoline, benzine, etc., qui est entièrement dépourvu de tout constituant graisseux ou huileux, et ce naphte léger, lorsqu'on le distille à des températures comparativement basses, comme nous l'avons décrit ci-dessus, donne environ 10 pour 100 de son volume d'huile lourde à paraffine, substance nouvelle qui se produit en chauffant les vapeurs au-delà des points d'ébullition du naphte et n'est pas simplement un éducte.

On remarquera que pour les huiles de même densité, le produit sera d'autant plus léger qu'on élèvera moins la température à laquelle elles sont soumises ou distillées. Ainsi, pour produire une huile d'une densité donnée, l'huile lourde doit être portée à une certaine température déterminée, car de l'intensité de la chaleur dépend la légèreté de l'huile.

Downer obtient ses résultats au moyen de feux peu vifs et d'alambics élevés, de sorte qu'une grande partie des produits peut se condenser et retomber sur la masse chauffée jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à l'état d'huile demandée et abandonne l'alambic. C'est ainsi qu'il produit seulement de l'huile brute, du naphte, du kérosène et de l'huile minérale égale à celle de baleine (*mineral sperm oil*), sans avoir aucune huile lubrifiante.

Young adopte une méthode par laquelle il procède sous une pression qui s'élève jusqu'à 7 atmosphères; il opère sur des mélanges d'huiles légères et d'huiles lourdes, et obtient pour résultat un produit qui diffère de ceux qu'il a employés à l'origine.

*Emplois du pétrole pour l'éclairage.* — L'application la plus importante des produits du pétrole est celle de fournir de la lumière, les huiles employées pour lampes étant celles qui se distillent au-dessus de 150° centigrades et au-dessous de 250 ou 280° centigrades. Au-delà de 300° centigrades, les distillés sont impropres à l'éclairage et sont utilisés comme lubrifiants ou combustible.

Les corps gras ont été, de temps immémorial, employés comme agents producteurs de la lumière artificielle, sous forme liquide ou solide ; pendant les trente dernières années, la chimie a beaucoup fait pour améliorer la fabrication des corps gras durs pour cet usage, et l'art de la stéarinerie est aujourd'hui l'une des industries chimiques les plus parfaites et les plus étendues. Cependant, quoiqu'on ait réussi à améliorer grandement la qualité de la bougie et à en abaisser beaucoup le prix, on n'est pas encore arrivé à fournir une provision de lumière assez abondante, et à des prix assez bas, pour satis-

faire aux besoins des masses d'habitants qui peuplent le monde civilisé. Aussi, quand le pétrole fut offert au public, avec un appareil convenable pour le brûler, fut-il aussitôt accepté avec enthousiasme, car il donnait une magnifique lumière et à bien meilleur marché que celle que fournit tout autre moyen.

En se reportant aux tableaux suivants, il sera facile d'apprécier le caractère de cet éclairage.

**Examen des huiles d'éclairage par les membres du Comité de chimie de l'American Institute** (octobre 1870).

| NOM DE L'HUILE | PRIX PAR GALLON (1) | COULEUR | POIDS BAUMÉ | PESANTEUR SPÉCIFIQUE | POINT D'ÉBULLITION C. | POINT D'INFLAMMATION C. | POINT DE BRULEMENT C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Huile Astrale, Pratt | 1.00 | incolore | 48°.7 | 0.792 | 149 degrés | 50 degrés.<br>52 — | 58 degrés<br>60 — |
| Kérosène type, Downer............. | 0.80 | paille pâle | 45°.7 | 0.805 | 138 — | 46°.5<br>46°.5<br>46° | 54 —<br>55 —<br>52 — |
| Mineral sperm oil (huile minérale, huile de baleine) Downer. | 1.50 | jaune | 36° | 0.849 | 191 — | 127 degrés.<br>128 — | 149 — |

(1) Le gallon = 4^lit.54. — Les huiles, à cette époque, coûtaient plus qu'en 1876.

**Séries d'expériences sur le pouvoir éclairant de ces huiles.**

| NOM DE L'HUILE | CAPACITÉ DE LA LAMPE | CENTIMÈTRES CUBES D'HUILE CONSUMÉE | TEMPS | CENTIMÈTRES CUBES CONSUMÉS PAR HEURE | HEURES EXIGÉES POUR BRULER UN GALLON | POUVOIR ÉCLAIRANT DE LA FLAMME DANS LA BOUGIE TYPE DE BLANC DE BALEINE | POUVOIR ÉCLAIRANT MOYEN *Bougies* | LIVRES DE BOUGIES DE BLANC DE BALEINE ÉQUIVALANT A UN GALLON D'HUILE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C. C. | | H. M. | | | | | |
| Huile Astrale, Pratt | 680 | 485 | 14.28 | 33.57 | 112.57 | 8 1/4 bougies, après $48^{m}$.....<br>7.8 — — $2^{h}$......<br>4.25 — — $14^{h}.28^{m}$.<br>4.20 bougies, mèche recourbée | 7.8 | 14.80 |
| Standard-Kérosène (type) Downer... | 630 | 435 | 14.21 | 30.30 | 124.71 | 8 1/4 bougies, après $48^{m}$.....<br>7.9 — — $2^{h}$......<br>4.21 — — $14^{h}.25^{m}$.<br>4.52 bougies, mèche recourbée | 7.9 | 16.93 |
| Mineral-Sperm oil Downer......... | 395 | 370 | 12.35 | 29.36 | 128.71 | 4.8 bougies, après $48^{m}$.....<br>7.9 — — $2^{h}$...... | 7.9 | 17.59 |

Toutefois ce magnifique et peu dispendieux éclairant n'est pas exempt de graves inconvénients, il occasionne des accidents terribles et des pertes pécuniaires considérables. Néanmoins le public n'a jamais été intimidé et n'a jamais abandonné son usage ; au contraire, il l'emploie de plus en plus tous les jours.

On a édicté des lois et ordonnances pour protéger contre les accidents ceux qui se servent de ce produit, mais on n'a réussi que partiellement. On a estimé que les dix dernières années il y avait eu 30.000 victimes atteintes mortellement et 100.000.000 de francs de propriétés perdues par les accidents causés par le pétrole.

*Causes des accidents.* — La cause des accidents, inhérente à la matière elle-même, est aussi trop souvent augmentée par la négligence ou par une intention frauduleuse. La première cause, la négligence, il est assez difficile de la prévenir, mais pour empêcher la fraude la police a édicté des lois et règlements.

Ces huiles sont simplement des mélanges de divers hydrocarbures, et c'est la vapeur des plus volatiles qui, se mêlant à l'air dans l'intérieur de la lampe, occasionne les explosions dangereuses. Comme tous les technologues connaissent parfaitement la manière d'essayer les huiles lampantes, je me contenterai de faire un résumé rapide des méthodes les plus faciles et les plus sûres. La suivante est une de celles qui est recommandée par le professeur Attfield :

« Dans un tube d'essai en verre mince de 15 à 16 centimètres de long sur 2.5 centimètres de diamètre environ, verser du liquide jusqu'à ce que le tube soit à moitié rempli. Remuer soigneusement ce liquide avec un thermomètre nu sur la tige duquel sont marqués les degrés ordinaires, de façon, cependant, à laisser la partie supérieure du tube bien imprégnée du liquide, noter la température. Introduire alors une flamme (d'un morceau de bois mince, ou mieux d'un petit bec de gaz, donnant un jet long de 30 à 60 millimètres) dans l'embouchure du tube jusqu'à 12 millimètres de la surface du liquide, la retirer vivement et observer si une flamme bleue voltige entre le porte-flamme et la surface du liquide. S'il n'y en a pas, chauffer le tube en promenant doucement sa partie inférieure à travers la flamme d'une lampe à alcool ou autre, ou en la plongeant dans de l'eau chaude, tout en ayant soin de remuer constamment le liquide avec le thermomètre, de noter souvent la température et d'introduire la flamme-épreuve toutes les minutes ou à peu près. La température à laquelle apparaît la flamme bleue est celle du point d'ignition du pétrole — le point auquel l'huile dégage de la vapeur inflammable. Pour contrôler ce résultat, laisser le tube refroidir lentement, et y introduire comme auparavant la flamme-épreuve. La température la plus basse à laquelle la vapeur prend feu est le vrai point d'ignition. »

Tous les moyens recommandés par la loi du Parlement anglais de 1868 pour vérifier le point d'inflammation des pétroles, sont semblables à ceux qu'on emploie en Amérique et ailleurs, ils ne diffèrent que par la nature des appareils dont on se sert dans les divers pays. Toutes les huiles ou esprits minéraux sont considérées légalement comme huiles lampantes, lorsque leur point d'inflammation est au-dessous de 37°.78 centigrades, en Angleterre, et au-dessous de 43°.34 centigrades en Amérique.

Une méthode, qui a été recommandée par le professeur Van der Wide, mérite attention et examen critique, et, comme elle a passé inaperçue sous ces deux rapports, je crois utile de l'indiquer ici.

Elle est fondée sur le fait que toutes les vapeurs émises par le pétrole sont combustibles, et que, si du kérosène (pétrole épuré) ou toute autre préparation faite avec le pétrole dégage une vapeur à la température réglementaire de 43°.34 centigrades, il n'est pas nécessaire d'essayer si le produit brûlera, mais il faut simplement le recueillir dans un vase convenable au moyen duquel on gagne en plus l'avantage de pouvoir mesurer la quantité de vapeurs émise, puisqu'on n'en perd rien par les courants d'air qui pourraient passer sur la surface du liquide.

En conséquence, l'auteur prend un tube en verre, fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, et le remplit du pétrole à essayer; puis, bouchant l'extrémité ouverte avec le doigt, il renverse le tube dans un vase rempli d'eau que l'on chauffe à 43°.34 centigrades en mêlant de l'eau chaude à de l'eau froide, et qu'on maintient à cette température en ajoutant de l'eau chaude. Toute vapeur dégagée s'accumulera dans la partie fermée supérieure du tube, en déplaçant l'huile située en bas. La proportion de ce gaz sera une

preuve comparative des différentes qualités de l'huile, et l'on pourra graduer le tube pour la mesurer. Cette méthode n'est pas sujette aux erreurs qu'occasionne le mode ordinaire d'essai, dans lequel une huile d'une qualité impure et dangereuse risque de paraître meilleure qu'elle ne l'est par le chauffage lent et graduel, et dans lequel un léger courant d'air suffit pour dissiper les vapeurs aussitôt qu'elles se développent, de façon à rendre impossible leur inflammation. Cette nouvelle méthode évite l'emploi dangereux du feu, elle est plus exacte, donne des mesures certaines et n'offre aucune chance d'erreur.

Dans tous les essais par le feu, il y a encore beaucoup à faire pour que les résultats soient uniformes dans les mains des différents opérateurs. Par exemple, Crace Calvert a montré très-clairement que, suivant l'acte du Parlement anglais, une petite différence dans le temps employé pour faire l'expérience peut causer une différence du point d'inflammation, qui peut varier de 8 à 10 degrés et que, dans d'autres essais, l'usage d'un vase profond ou d'un récipient plat peut occasionner une divergence de 10 à 20 degrés.

La température d'inflammation et d'ignition d'une huile inoffensive a été déclarée à peu près la même dans tous les pays, elle est entre 37°.78 centigrades et 43°.34 centigrades. Je ferai remarquer ici que les manufacturiers doivent apporter le plus grand soin à débarrasser le pétrole de ses composés volatils ; et, en Amérique, les fabricants Downer et Merrill ont beaucoup fait dans cette direction.

*Emploi du pétrole comme combustible.* — Dans la substitution du pétrole à la houille, plusieurs points sont à considérer : 1° la puissance de vaporisation de poids égaux de houille et de pétrole ; 2° le prix comparatif ; 3° la dépense comparative du service dans la chambre de la machine ; 4° la durée des appareils ; 5° l'espace comparatif d'emmagasinage ; 6° la sécurité. Les deux premiers points sont indépendants de toute volonté et ne peuvent, par conséquent, être modifiés par l'ingéniosité de l'homme. Ce sont ceux que nous examinerons dans ce rapport.

La puissance de vaporisation du pétrole, basée sur les calculs de Favre et Silbermann, est comme suit : 1 livre de carbone se combinant avec $2^{liv.}.{}^{2}/_{3}$ d'oxygène vaporise 15 livres d'eau à 100° centigrades ; 1 livre d'hydrogène se combinant avec 8 livres d'oxygène vaporisera $64^{liv.}.2$ d'eau ; et 1 livre de pétrole, consistant en six parties de carbone et une d'hydrogène, a théoriquement une puissance de vaporisation de 22.02 livres.

Accordant 20 pour 100 de matière non combustible dans l'anthracite, 1 livre de cette matière vaporisera théoriquement 12 livres d'eau, de sorte qu'une partie de pétrole est égale à 1.835 d'anthracite. Au plus bas, le prix du pétrole dans la plupart des marchés d'Amérique serait 40 centimes par litre, ou 20 centimes par livre, soit 40 dollars (200 francs) par tonne. Le prix moyen de l'anthracite dans la plupart des marchés de l'Amérique est de 8 dollars (40 francs) ; dans quelques endroits il descend jusqu'à 4 et 5 dollars et dans d'autres va jusqu'à 12 ; donc à 8 dollars la tonne le pétrole coûterait, pour une puissance de vaporisation égale, trois fois autant que l'anthracite. Mais il ne faut pas conclure simplement de ces données, dans l'application du pétrole au chauffage en tous lieux, sans connaître ce qui sera dit plus loin.

Je ferai remarquer précisément que les résultats pratiques du pouvoir calorifique du pétrole, tels qu'ils ont été obtenus par Deville et autres, ne dépassent que d'un peu plus de moitié les calculs théoriques.

La formule donnée par Deville est la suivante :

$$Q = \frac{(637 - T)\,P + K\,(t - t')}{M}$$

Q — Représente la chaleur de combustion.

P — Le poids de la vapeur produite dans le générateur, qui est condensée par un serpentin.

T — La température de l'eau d'alimentation.

K — Le poids de l'eau qui refroidit la fumée.

$t'$ — La température de l'eau à l'entrée du réfrigerant de la fumée.

*t* — La température de cette eau à la sortie.

M — Le poids de l'huile employée.

L'appareil auquel cette formule est appliquée est entièrement décrit dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 15 février 1869*, et consiste en un bouilleur tubulaire parfaitement construit, soigneusement protégé à sa surface contre l'action refroidissante de l'air, et muni d'un refroidisseur dans le tuyau de cheminée qui se compose d'un certain nombre de tubes, au travers desquels circule de l'eau pour s'emparer de la chaleur des gaz dégagés et de la fumée, qui donnent l'expression $t + t'$.

Lorsqu'on met l'appareil à l'œuvre, on continue le chauffage jusqu'à ce que toutes les quantités $t - t'$, P et M deviennent absolument constantes, puis on expérimente pendant deux ou trois heures, et l'on obtient avec une grande précision la valeur de la chaleur de combustion Q.

On a fait récemment de nombreuses expériences relativement à l'emploi du pétrole comme combustible. Suivant quelques rapports, il a été employé avec succès pour les bateaux à vapeur et les locomotives, ainsi que pour chauffer de fortes masses de fer, surtout ces pièces énormes qui servent dans la construction des vaisseaux de guerre. Cependant on n'a pas encore la preuve évidente que cet emploi puisse être fait avec économie, et la valeur comparative du pouvoir calorifique de la houille et du pétrole démontrerait certainement qu'il n'en peut être autrement, excepté, peut-être, dans quelques cas rares. Mais la question d'économie n'est pas toujours la seule qui soit à considérer dans quelques-unes de ces opérations de chauffage ; la convenance est souvent d'une grande importance et aussi donnerai-je un court exposé de ce qui a été tenté dans cette direction, spécialement par Sainte-Claire Deville, dans son expérimentation effectuée sur une grande échelle.

Dans son rapport, M. T. Lloyd, de l'amirauté anglaise, après avoir détaillé les expériences qu'il a faites à Woolwich, parle des meilleurs échantillons d'huile essayée, et dit à ce sujet : « Supposé qu'on puisse opérer avec des huiles Burslem et Torbaine, dans les circonstances ordinaires, dans des chaudières de marine, on aurait deux fois plus de vapeur qu'en brûlant une livre de houille. On a reconnu qu'il était possible de brûler ces huiles sans difficulté dans la cour du dock de Woolwich, mais il n'est pas encore démontré qu'on puisse le faire avec succès et sans danger à la mer.

« Il n'est pas impossible de se garantir contre les accidents du feu, mais il faut que les précautions à prendre soient strictement observées par ceux qui sont employés aux machines.

« Les prix des huiles expérimentées variait de 10 livres (250 francs) à 23 livres (575 francs) par tonne. Cette dépense est assez considérable pour commencer ; mais si la demande devenait plus considérable qu'elle ne l'est, on aurait peut-être ces huiles en plus grande quantité et à un prix bien plus bas. Toutefois, le gain en poids sur le transport du combustible ne compenserait pas son coût très-élevé. Une tonne d'huile, il est vrai, tiendrait moins de place qu'une tonne de charbon, et il y aurait là dans les stations éloignées une économie de frêt ; mais, malgré ces avantages, le prix de l'huile n'est pas abordable pour les armateurs. Il règne généralement dans les chambres à machines une odeur nuisible qui provient de l'emploi de l'huile à lubrifier, mais nous craignons que l'inconvénient devienne bien plus grave si l'on fait brûler ces huiles minérales au-dessous des générateurs de vapeur. Lorsqu'on les brûle en grande quantité, la fumée épaisse et la suie, lorsqu'il n'y a pas de vent à la mer et que l'air est dense, seraient encore plus intolérables. Pour ce qui regarde la marine, dans tous les cas, nous ne sommes pas près du temps où les huiles brûleront dans les fourneaux des machines à vapeur comme agent moteur. »

Le prix de l'huile, donné par M. Lloyd, est de beaucoup trop élevé, et cependant, même à meilleur marché, la dépense serait encore trop forte dans ce cas.

Les expériences faites dans le service à vapeur des États-Unis ont donné des résultats semblables, et les conclusions auxquelles sont arrivés quelques expérimentateurs con-

cordent avec celles qui furent prises à Woolwich, tandis que d'autres annoncent des résultats très-différents, dont quelques-uns incroyables et en apparence tout à fait impossibles.

Les expériences les plus dignes de foi qui aient jamais été faites sont celles que Sainte-Claire Deville a communiquées à l'Académie des sciences de France, et nous croyons utile d'en donner sommairement les résultats. Les huiles employées provenaient de diverses sources naturelles, et des essais ont été également faits avec l'huile lourde, tirée des usines de la Compagnie parisienne du gaz. Les expériences ont déterminé les points suivants :

Dans douze sortes d'huiles brutes, analysées en cette occasion, on a trouvé de 82 à 87.1 pour 100 de carbone, 7.6 à 14.8 pour 100 d'hydrogène et 0.9 à 10.4 pour 100 d'oxygène. L'huile lourde de la Compagnie parisienne du gaz a un poids spécifique de 1.045 à la température de 60° centigrades et de 1.007 à celle de 31 degrés. Elle a une coloration brun foncé et contient 82 pour 100 de carbone, 7.6 pour 100 d'hydrogène et 10.4 pour 100 d'oxygène, d'azote et de soufre. Chauffée à 216° centigrades, elle ne se volatilise que dans la proportion de 12.5 pour 100. Elle reste fluide à 11° centigrades. Une tonne de cette huile contient 990 litres environ et coûte environ 50 francs.

La proportion de carbone, ajoutée à celle de l'hydrogène que renferme ce produit, doit en faire un combustible très-puissant pour engendrer de la chaleur. De toutes les huiles, il a presque l'expansibilité la plus basse, son coefficient de dilatation étant de 0.000743, alors que le plus bas des autres est de 0.000.652.

Les expériences les plus importantes avec l'huile lourde ont été faites avec une locomotive de la Compagnie des chemins de fer de l'Est. Cette locomotive a des roues accouplées et des cylindres extérieurs. Son poids est de 20 tonnes et celui de son tender de 15 tonnes. Elle a une surface de chauffe de 72 mètres carrés. L'huile était fournie au fourneau par un vase de Mariotte. Une provision supplémentaire se trouvait sur le tender, permettant de renouveler au besoin celle du réservoir alimentateur. On alluma le feu en faisant brûler quelques copeaux et brindilles sur la sole du foyer et faisant couler en même temps une petite quantité d'huile. Un jet de vapeur, partant de l'injecteur d'une autre machine, fut lancé dans le tuyau à fumée pour augmenter le tirage. Il fallut une heure un quart pour produire de la vapeur, et la consommation d'huile pendant ce temps fut de 50 litres.

Toutefois, il fut démontré qu'en consommant environ 56 litres d'huile, on obtiendrait de la vapeur en deux heures et demie, sans le secours d'une autre machine, mais avec l'inconvénient d'une grande quantité de fumée noire et épaisse.

Dans le premier trajet expérimental, on obtint une vitesse de 64 kilomètres à l'heure, avec une consommation d'environ 14 livres d'huile par mille (1.609 mètres). Dans une seconde expérience, un train de 70 tonnes fut entraîné à une vitesse de 64 kilomètres à l'heure, avec une consommation d'environ 17 livres d'huile par mille. D'autres expériences donnèrent des résultats qui ne diffèrent pas essentiellement de ceux que nous venons de mentionner.

La grille consiste en 24 barres de fonte de fer d'une seule pièce, avec rainures intermédiaires pour laisser couler l'huile; elle est posée perpendiculairement devant le foyer qui est revêtu de briques réfractaires. Un robinet particulier fournit l'huile à chaque barreau de la grille. On voit donc qu'on peut obtenir de la vapeur avec de l'huile lourde à peu près aussi vite qu'avec la houille; que la combustion de l'huile ne présente pas de difficultés spéciales pour le réglage, et que sa consommation, comparée à celle de la houille, n'est que de moitié par poids. Il a été constaté que les briques réfractaires, employées pour le revêtement du fourneau, étaient fortement attaquées par la chaleur intense, mais on n'a pas encore observé les effets de cette chaleur sur les tubes, etc., de la machine.

Deville remarque qu'on ne peut employer avec avantage que des huiles minérales, soit de houille, soit de pétrole, denses et visqueuses dont l'inflammation est très-difficile, pour le chauffage des locomotives. On les essaye en les chauffant vers 100 degrés et en plon-

geant une torche bien allumée dans le liquide. Si l'huile est convenable, la torche ne l'enflammera pas et s'éteindra.

H. Sainte-Claire Deville donne la règle suivante pour estimer les effets calorifiques d'un échantillon d'huile donné; quoique cette règle conduise en théorie à un résultat un peu supérieur à celui qu'on trouve dans la pratique, elle est suffisante pour reconnaître les valeurs relatives des huiles comme combustible. Premièrement, on détermine par l'analyse les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans l'échantillon. Secondement, on soustrait de l'hydrogène 1 huitième de l'oxygène, l'on multiplie la différence par 344.62, et l'on ajoute au produit la quantité de carbone multipliée par 80.8; cette somme sera le nombre d'unités de chaleur dans un kilogramme.

Pour calculer le coût du chauffage par le pétrole, le prix de 50 francs la tonne d'huile est trop bas pour servir de base, excepté dans des cas très-rares; et l'on comprend, en outre, que toute demande du produit pour cet usage aurait pour effet de produire son renchérissement sur le marché.

On a aussi employé le pétrole dans les opérations de fourneaux, et spécialement pour les traitements et le travail des métaux, et le succès paraît avoir été assez grand pour que nous donnions les résultats obtenus en deux ou trois endroits.

Dans tous les cas, le pétrole est converti en vapeur avant d'être introduit dans le fourneau. Les résultats qu'on a obtenus, à Woolwich (Angleterre), avec cette soi-disant créosote vaporisée, dans le fourneau à chauffer les plaques, sont les suivants :

Dans les circonstances ordinaires, on allume le fourneau à courber les plaques de blindage quatre ou cinq heures avant que d'y introduire la plaque. Le temps employé pour chauffer la plaque à courber dépend de l'épaisseur qu'elle a — on compte une heure par 25 millimètres d'épaisseur. Prenant, donc, une plaque de 15 centimètres, il faut de 10 à 11 heures à partir du commencement de l'opération avant que la plaque soit prête à être courbée.

Voyons maintenant comment se comporte le combustible liquide. Le fourneau froid est allumé, et après une heure il est reconnu suffisamment chaud. Une plaque de blindage de 15 centimètres d'épaisseur sur $2^{m}.25$ de long et 90 centimètres de large, est introduite dans le fourneau et retirée après une heure et demie parfaitement chauffée et prête à être courbée. Ainsi, en deux heures et demie, on a fait complétement et bien un travail qui exigeait de dix à onze heures. Ce n'est pas tout, les avantages du système ne s'arrêtent pas là. La plaque est parfaitement exempte d'écailles, ce qui ne peut s'expliquer que par l'absence de l'influence détériorante des produits de la combustion dans un fourneau ordinaire. La même cause fournit un résultat précieux — les plaques plus minces, lorsqu'elles sont chauffées par le combustible liquide et recourbées en deux, ne montrent aucun signe de craquement, comme cela arrive habituellement lorsqu'elles sont chauffées dans un four à houille.

On dit que ce fait important a fait économiser 12 fr. 50 c. par tonne sur le métal, ce qui constitue le bénéfice d'une valeur perdue par la détérioration, qui est une conséquence de la méthode ordinaire de traitement. La créosote vaporisée est fournie au fourneau par un générateur à six jets qui arrivent par de petites ouvertures dans l'intérieur, en laissant juste s'introduire une quantité d'air atmosphérique suffisante pour entretenir la combustion. Cette méthode de chauffage offre aussi un autre avantage, — elle peut être appliquée à la totalité ou à une partie seulement de la plaque. Ainsi, lorsque la plaque ne doit être courbée qu'à une extrémité, on dirige la chaleur sur ce point. De plus, on peut régler facilement la température à laquelle le métal doit être soumis, en augmentant ou diminuant le nombre des jets. La consommation d'huile à Chatham est, par jour et par fourneau, de 490 litres. Tout près du fourneau destiné aux plaques de blindage s'en trouve un autre pour chauffer les plaques plus minces qui a été régulièrement en œuvre pendant quelque temps. Il est chauffé par quatre jets et est alimenté, comme le grand, par un générateur placé entre les deux. Le temps nécessaire pour chauffer est, en moyenne, de sept minutes; avec le fourneau ordinaire, il faut de douze à quinze minutes

pour chaque plaque. Le travail de ce fourneau offre quelques résultats remarquables qui nous font espérer des progrès ultérieurs, bien plus importants dans l'application du système.

Le résultat suivant est celui qui a obtenu avec un fourneau de semblable caractère installé à l'usine à fer de Lacléda, Saint-Louis, Missouri, et que l'on emploie pour réchauffer le fer, le laminer, etc.

| | | |
|---|---|---|
| Quantité totale du fer dans le fourneau | 26.378 | livres. |
| Quantité restant après le laminage | 24.524 | — |
| Perte | 1.854 | — |
| Perte analogue de fer dans un fourneau à charbon | 2.901 | — |
| Économie de fer résultant de l'emploi du gaz | 1.017 | — |
| qui, à 35 centimes la livre, s'élèverait à | 36.64 | dollars (1). |
| Coût du combustible (gaz) | 42.50 | — |
| Déduction de l'économie en fer | 36.64 | — |
| Prix net | 5.86 | — |
| Coût de la houille pour produire la même quantité de fer | 24.52 | — |
| Fer mis dans le fourneau à riblons | 7.950 | livres. |
| A la sortie | 7.751 | — |
| Perte | 199 | — |
| Perte avec le charbon, 15 pour 100 | 1.192 | — |
| Perte avec le gaz déduite | 199 | — |
| Économie de fer par l'emploi du gaz | 993 | — |
| qui, à 25 centimes la livre s'élèverait à | 24.82 | dollars. |
| Coût du combustible (gaz) | 21.25 | — |
| Économie faite sur le prix du combustible | 3.57 | — |

Quant au temps, il est aussi constaté que dans le fourneau à riblons il en faut moitié moins pour établir le courant avec le gaz qu'il n'en faut avec le charbon. Dans la préparation ordinaire d'une soufflerie, le temps exigé avec le charbon est de une heure à une heure et demie, tandis qu'avec le gaz il suffit de trente à quarante minutes.

De plus, l'économie démontrée de l'emploi du gaz, et sa propreté, diminuent presque d'importance en présence de l'avantage d'être complétement débarrassé des tourbillons de fumée et des cendres.

On peut déduire des diverses expériences faites de l'emploi du pétrole comme combustible : 1° que ce produit peut être employé avec succès ; et 2° qu'il est des circonstances dans lesquelles on peut s'en servir avec avantage et économie, spécialement dans les opérations métallurgiques.

Je n'ai pas encore parlé de l'usage du pétrole dans les machines, suivant le système pratiqué dans les usines à gaz, — c'est-à-dire en brûlant le produit dans un cylindre — mais nous laisserons ce soin au rapporteur chargé de la section mécanique.

*Sur les usages des huiles légères de pétrole.* — On n'emploie pas seulement le pétrole pour le chauffage et l'éclairage, on se sert encore de ses produits légers pour obtenir d'autres résultats : pour dissoudre le caoutchouc, pour fabriquer des vernis avec les diverses gommes, pour le mêler avec des peintures. On fait aussi un mélange de la gazoline et des naphtes légers avec l'air sous forme de vapeur, mélange qu'on emploie pour remplacer le gaz d'éclairage.

*Usages de la paraffine.* — Parmi les applications les plus importantes de la paraffine on peut compter celle qu'on en fait dans le blanchissage du linge ; ajoutée à l'amidon, elle augmente son lustre comme le spermacéti ou la cire blanche. On a reconnu qu'elle conservait efficacement le bois, et l'on en emploie de grandes quantités dans cette industrie. La variété la plus molle sert de gomme à chiquer. Quoique ce dernier article soit en apparence grossier et peu important, plusieurs fabricants en gros en vendent d'énormes quantités ; un seul d'entre eux a consommé pour confectionner cette gomme à chiquer

(1) Ces prix du fer sont bien supérieurs à ceux d'aujourd'hui.

70.000 livres de paraffine en une année. Les fabricants d'allumettes à frottement sont de grands acquéreurs de paraffine; ils s'en servent pour imprégner le bois, afin de le rendre plus rapidement inflammable et le faire brûler avec plus d'uniformité. Dans ces derniers temps, on a commencé d'employer aussi la paraffine pour parer divers tissus. Les bougies de paraffine sont bien connues et elle passent pour produire une plus belle lumière que les autres.

Les confiseurs emploient aussi la paraffine pour donner de l'éclat ou du lustre à certains bonbons, tels que ceux de chocolat à la crème et autres. La paraffine a été ajoutée aussi à d'autres substances pour imperméabiliser diverses étoffes; pour enduire l'intérieur des barriques à vin et à bière; pour conserver les peintures à fresque; pour saturer le liége et le papier; pour parer ou finir le cuir et de petits objets tournés en bois ou en os; pour conserver les fruits et pour plusieurs autres semblables applications.

Un établissement à Hartford (Connecticut), imperméabilise ses soies avec une solution de paraffine dans le naphte, de sorte qu'on peut répandre même une crème glacée sur de la soie colorée en rose ou en violet sans l'endommager. On rend de même imperméables les ombrelles et les chapeaux de feutre; dans le midi de la France, on se sert maintenant beaucoup, en place d'axonge, de paraffine qu'on fait fondre avec les pétales des fleurs pour fixer et conserver leurs odeurs.

*Action de la lumière sur les huiles minérales.* — M. Grotowsky a fait quelques expériences intéressantes sur l'action de la lumière solaire sur les huiles minérales; je ne sache pas qu'elles aient été jamais répétées. Ces expériences tendent à montrer que les huiles minérales, sous l'influence de la lumière du soleil, possèdent la propriété d'absorber l'oxygène de l'air et de le convertir en ozone. Il n'y a pas de combinaison chimique, car l'ozone reste libre et oxyde facilement tout corps qui est mis en contact avec lui. L'odeur de ces huiles, lorsqu'elles renferment de l'ozone, est complétement modifiée; elles sont incapables de brûler et agissent, néanmoins, d'une façon délétère et rapide sur les bouchons de liége.

La couleur des vases en verre qui contiennent les huiles influence considérablement l'absorption de l'oxygène. Après une expérimentation, qui a duré plus de trois mois, on a obtenu des résultats certains sur les points suivants :

1° L'huile photogénique ou solaire (marque de fabrique d'une qualité de pétrole) conserva entièrement toutes ses propriétés lorsqu'elle fut enfermée dans des barils en fer;

2° Lorsqu'on la mit dans des vases en verre blanc, recouverts de paille, elle ne laissa apercevoir qu'une légère modification peu importante;

3° Les vases en verre blanc, peints en noir, ne furent pas suffisants pour garantir l'huile contre l'absorption de faibles quantités d'ozone; mais les bouchons ne furent pas attaqués;

4° Dans les vases de verre blanc, non protégés, l'huile se chargea considérablement d'ozone et brûla très-mal; sa coloration prit une teinte jaunâtre très-marquée et sa densité augmenta de 0.003;

5° Dans les vases en verre vert, non protégés, l'huile se chargea d'ozone, mais elle brûla bien nonobstant; les bouchons en liége furent attaqués et la couleur de l'huile fut modifiée;

6° Dans les vases en verre vert, peints en noir, l'ozone fut absorbé, mais on ne remarqua pas de changement appréciable;

7° Dans les vases en verre vert recouverts de paille, on observa des traces d'ozone et l'huile prit une teinte légèrement jaunâtre. Cependant on ne remarqua aucune défectuosité dans sa façon de brûler;

8° Le pétrole américain enfermé dans des vases en verre blanc, non protégés, se chargea d'une forte proportion d'ozone et, par suite, brûla à peine; il prit une teinte jaunâtre et son poids spécifique augmenta de 0.005.

9° Le même pétrole, soustrait à l'accès de la lumière, ne subit aucun changement.

*Moyen de juger la qualité d'une bonne huile d'éclairage.*

Un bon pétrole doit montrer les caractères suivants :

1° Il doit avoir une couleur blanche ou légèrement jaune, avec reflet bleu ; la coloration jaune clair indique une épuration imparfaite ou une altération avec de l'huile inférieure.

2° Son odeur doit être faible et non désagréable, son poids spécifique à la température de 15°.56 centigrades ne doit pas être moindre que 0.705, ni supérieure à 0.84.

3° Lorsque le pétrole est mélangé avec un égal volume d'acide sulfurique, de la densité de 1.53, sa coloration ne doit pas devenir plus foncée, elle doit, au contraire, être plus claire.

Une huile de pétrole qui satisfait à toutes ces conditions et possède le point convenable d'inflammation peut être considérée comme un produit pur et inoffensif. Pour vérifier la couleur, il faut avoir soin de choisir une bouteille en verre de bonne qualité, parfaitement blanc et clair.

*Transport du pétrole.* — En Amérique, on transporte le plus généralement aujourd'hui le pétrole brut de la source dans de vastes réservoirs en fer, construits sur des camions de chemins de fer, ou dans ce qu'on appelle des *bulk-boats* (bateaux de tonnage), le bateau n'étant lui-même qu'un grand récipient dans lequel l'huile arrive d'immenses réservoirs placés à des points situés près d'un chemin de fer ou d'une rivière navigable.

Quelquefois les puits qui alimentent ces réservoirs se trouvent distants de 6 ou 8 milles (10 à 12 kilomètres), et l'huile parvient jusqu'à eux en parcourant de grands tuyaux en fer souterrains. En quelques endroits on expédie l'huile brute dans des barils en bois d'environ 160 litres de capacité. Le pétrole est presque toujours transporté dans des barils en bois de la capacité susdite, et pour que le chargement en soit bien fait, il faut laisser un espace vide dans les barils pour permettre à l'huile de se dilater suivant les températures auxquelles elle peut être soumise. On ne saurait trop prendre de précautions dans cet arrangement, car on a eu à déplorer de très-sérieux accidents causés par la négligence à ce sujet ; sachant le coefficient de dilatation de l'huile, l'exportateur peut aisément calculer l'espace vide qu'on doit laisser dans les barils, car toute la série des températures comprises entre 0 et 50° centigrades indiquera incontestablement les précautions exigées dans tous les cas. Deville nous donne la formule suivante :

$$V \times K \times 50$$

V étant le volume du récipient ;
K le coefficient de dilatation.

Le principal danger dans le transport provient des parties les plus volatiles de l'huile qui entrent en ébullition au-dessous de 120° centigrades ; car même après avoir laissé un vide convenable pour l'expansion, la vapeur de ces huiles peut s'échapper à travers les crevasses du baril, se mélanger dans un lieu fermé avec l'atmosphère ambiante, et former ainsi, comme si elles étaient enfermées dans un vase, un composé qui fera explosion à l'approche d'une lumière.

*Solidification du pétrole.* — On a cherché le moyen de solidifier le pétrole, afin de faciliter son transport, mais on n'est arrivé à aucun résultat pratique et il n'y a pas même espoir qu'on y parvienne jamais.

Les efforts tendaient à mélanger certains agents mucilagineux avec le pétrole, et quelques-uns produisent sur lui un curieux effet. Lorsqu'on mêle une petite quantité de gluten de farine ou d'albumine d'œuf avec un peu d'eau, et qu'on remue ce mélange avec le pétrole, on en obtient un mucilage épais. Mais le résultat le plus curieux est produit par la *saponaria* qui appartient à la classe des plantes herbacées de la famille des caryophillées ; la poudre de presque toutes les parties de la plante, digérée d'abord avec une

petite quantité d'eau, puis ajoutée aux huiles même les plus légères et agitée avec elles, forme, au bout de quelques minutes, un mucilage très-épais, au point que le flacon dans lequel on a fait l'expérience peut être renversé sans que coule son contenu ; mais, chose plus singulière, c'est que si on ajoute à ce composé quelques gouttes d'acide phénique et qu'on agite le tout, il devient après quelques minutes parfaitement limpide. J'ai répété cette expérience, mais on peut se rendre compte qu'elle n'a pas de valeur pratique.

*Gaz naturel en Pensylvanie.* — Comme ce gaz appartient au groupe des hydrocarbures naturels qu'on peut utiliser pour l'éclairage ou pour le chauffage, il convient d'en parler à propos du pétrole. On sait depuis un temps immémorial qu'en perforant la surface de la terre à une profondeur plus ou moins grande, on obtient, dans diverses parties de la terre, un dégagement de cette forme de gaz ; mais celui que l'on rencontre si puissant dans les régions qui nous occupent n'avait jamais été remarqué avant l'exploration étendue des sources de pétrole dans la Pensylvanie occidentale. (1)

Les puits à gaz les plus importants de la Pensylvanie sont situés dans la Butler County, par 40°.30′ de latitude et 80 degrés de longitude ; on en trouve aussi dans les comtés avoisinants, mais en moindre quantité. On connaissait les faits relatifs à l'échappement du gaz quelque temps avant qu'on n'en tirât une application. Les principaux puits sont les puits Burns et Delamater.

*Puits Burns et Delamater.* — Ils se trouvent, séparés d'environ 800 mètres, dans le comté de Butler, et à 50 kilomètres de Pittsbourg, en ligne droite. Ils sont à $24^{km}.135$ des puits Harwey dont le gaz est conduit à Pittsbourg aux usines à fer de Spang, Chalfant et Comp., et à celles de Graff, Bennett et Comp. Leur profondeur est d'environ 48 mètres ; ils ont été creusés jusqu'à la quatrième roche crétacée (sand-rock), si bien connue de ceux qui se sont livrés au forage pour découvrir le pétrole.

Le puits Burns n'a jamais produit d'huile, mais le puit Delamater, d'abord creusé jusqu'à la troisième roche crétacée, fut pendant un certain temps un puits à dix barils de production ; on poussa plus tard son forage jusqu'à la quatrième roche crétacée, et il fournit alors du gaz sous une pression telle qu'on peut retirer, à la main, la corde munie du trépan qui pèse 1600 livres.

Chacun des puits a un trou de sonde de 13 centimètres environ. Le puits Delamater est le plus remarquable des deux, il produit, en effet, deux fois autant que le puit Burns, et fournit de la lumière et du chauffage à tout le voisinage, y compris le village de Saint-Jo. Il est situé dans une vallée entourée de montagnes qui reflètent et concentrent la lumière produite par le gaz. Plusieurs tuyaux partent du puits : l'un conduit directement le gaz au cylindre d'une puissante machine, qui est mise en mouvement à grande vitesse par la pression du gaz ; et celui-ci, lorsqu'on l'allume à sa sortie du tuyau d'échappement, donne une flamme très-étendue. Un autre tuyau placé près de la machine permet la sortie d'un immense volume de gaz, dont la combustion représente, dit-on, la moitié de la puissance calorifique de tous les hauts-fourneaux de Pittsburgh ; à 18 mètres plus loin se trouve le principal dégagement du puits, avec un tuyau de $7^{m}.50$ de diamètre, d'où sort une flamme de $1^{m}.20$ de hauteur dont le bruit semble ébranler les collines d'alentour. Dans un rayon de 15 mètres le sol est brûlé ; mais, un peu plus loin, la végétation est aussi vigoureuse et abondante que dans les tropiques, et semble jouir d'un été perpétuel. Pendant le calme de la nuit, le bruit s'entend à 15 kilomètres de distance. A 6 kilomètres on dirait le passage d'un train de chariots, et ce bruit devient de plus en plus fort à mesure qu'on se rapproche du puits, où il ressemble à celui que ferait l'échappement de vapeur de mille locomotives. A 800 mètres, il imite le grondement du canon, il empêche d'entendre la voix humaine, et les langues de flamme s'élancent à une hauteur de 21 mètres. En hiver, les collines sont couvertes de neige, mais, à 800 mètres du puits, l'herbe

(1) Ce gaz a été employé aux États-Unis principalement dans les salines comme générateur de vapeur pour les machines à pomper, et pour vaporiser l'eau dans la fabrication du sel.

est verte et fraiche et ce n'est que sur les points qui en sont plus rapprochés, que le sol est complétement brûlé. Cette description a été faite d'après les observations des personnes qui ont visité cette localité.

*Quantité du gaz et sa pression.* — Pour répondre aux faits compris sous ce titre, j'ai eu recours à l'obligeance de M. O. Wath qui m'a communiqué le résultat de ses soigneuses observations. Aux puits mêmes, dans un tuyau de 13 centimètres environ de diamètre, la pression est de 100 livres par pouce carré ($0^{me}.00064$). Dans un tube plus petit elle excède 200 livres. Dans un tube de 5 centimètres de diamètre qui conduit le gaz à Freeport, à $24^{km}.135$, la pression est réduite de 200 à 135 livres; d'où l'on a conclu qu'en employant un tube de 13 centimètres de diamètre, avec la pression originelle de 100 livres existant au puits, la perte occasionnée par le frottement dans le passage des puits à Pittsburgh ($56^{km}.315$) serait environ de moitié, de sorte que la pression à Pittsburgh ne monterait qu'à 50 livres par pouce carré.

La rapidité avec laquelle le gaz s'échappe du puits est, en nombre rond, de 510 mètres par seconde, et, si on multiplie celui-ci par la surface du tube, on aura un échappement de 289 pieds cubes par seconde (pied cube = $28^{déc.c.}.3153$) ou 17.340 pieds cubes par minute, en nombre rond *1 million de pieds cubes par heure.* La quantité de gaz fournie journellement est donc d'environ 1.408 tonnes; cette estimation n'est que pour un puits, et il n'y a pas d'exagération à affirmer que celle de tous les puits est d'environ 3.000 tonnes par jour.

Le puits Burns, quand on m'envoya les renseignements dans la dernière partie de l'année 1875, avait fonctionné trois cents jours et avait laissé échapper et perdre pendant ce temps l'équivalent de 300.000 tonnes de houille bitumineuse.

*Durée des puits à gaz.* — Quelques-uns, nous le savons, ne donnent pas longtemps, mais on connait des puits dans la région supérieure à huile qui ont fourni du gaz pendant douze ans sans diminution. Un puits à Fairview a entretenu de combustible une centaine de machines pendant cinq ans, et sa production aujourd'hui est la même qu'à l'origine.

*Valeur éclairante et calorifique du gaz.* — Suivant M. O. Wath son pouvoir éclairant est de $7^1/_2$ bougies; son pouvoir calorifique est de 25 pour 100 supérieur à celui d'un poids égal de houille butumineuse.

*Application économique du gaz.* — L'art de tirer profit de cette source abondante de combustible est encore dans l'enfance. Le gaz des deux grands puits a été appliqué comme nous venons de le dire. A Pittsburgh, les deux usines à fer (Spang, Chalfant et Comp., et Graff, Bennett et Comp.) emploient le gaz venant des puits Harvey, situés à $24^{km}.135$ de la ville, et c'est l'application la plus étendue qui ait été faite de cette immense richesse jusqu'à ce jour. Ce dernier puits est creusé jusqu'à la seconde roche, à une profondeur de 360 mètres; son diamètre est de 13 centimètres; à cause du tubage imparfait sur le parcours, le gaz arrive aux usines avec une pression notablement diminuée. On s'en sert dans les établissements que nous avons cités pour puddler le fer, et il a l'avantage, dit-on, d'user le fourneau moins rapidement que la houille et d'économiser quatre heures par chaque fourneau.

Une compagnie s'est formée dans la ville de Pittsburgh, sur le flanc nord de la Monongahela, pour forer des puits, et se propose de commencer de suite les travaux; une autre s'est constituée pour opérer sur le côté sud, et une troisième a réuni un capital de 500.000 dollars pour faire venir le gaz des puits Delamater et Burns, d'une distance de $56^{km}.315$.

*Composition du gaz.* — Le gaz de ces quatre puits a été examiné avec le plus grand soin par M. S. P. Sadler, de l'Université de Pensylvanie, et l'on peut se fier à l'exactitude des résultats suivants:

| | Puits Burns. Comp. Butler. | Puits Lechburg. Comp. Westmoreland. | Puits Harvey. Comp. Butler. | Puits Cherry-tree. Comp. Indiana. |
|---|---|---|---|---|
| | — | — | — | — |
| Acide carbonique....... | 0.34 | 0.35 | 0.66 | 2.21 |
| Oxyde de carbone...... | Trace. | 0.26 | ..... | ..... |
| Hydrogène............. | 6.10 | 4.79 | 13.50 | 22.50 |
| Gaz des marais......... | 75.44 | 89.65 | 80.11 | 60.27 |
| Éthylène............... | 18.12 | 4.39 | 5.72 | ..... |
| Hydrogène carburé..... | ..... | 0.59 | ..... | ..... |
| Oxygène............... | ..... | ..... | ..... | 0.83 |
| Azote.................. | ..... | ..... | ..... | 7.32 |
| | 100 » | 100 » | 100 » | 100 » |

## CONCLUSION

Pour conclure, j'avouerai que j'ai omis dans ce rapport beaucoup de choses intéressantes; mais ce qui a été négligé constitue principalement une matière que l'on trouvera traitée dans les rapports des Expositions précédentes.

Je n'ai pas essayé de topographier la distribution générale du pétrole sur la surface du globe, parce que M. Daubrée a parfaitement traité ce sujet dans son rapport sur les bitumes et les huiles minérales à l'Exposition française de 1867.

Sans doute beaucoup de lecteurs étaient déjà familiers avec un grand nombre de notions insérées dans ce rapport, mais on ne pouvait éviter cette répétition si l'on voulait suivre le plan tracé pour traiter ici complétement du petrole.

La mesure *litre* dont on s'est très-fréquemment servi dans ce rapport, est celle qui est adoptée par un grand nombre de personnes en Amérique, et qui est exclusivement employée en Europe.

---

# SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOLUBLE

## CONTENU DANS LES SUPERPHOSPHATES

(Recherches exécutées dans le laboratoire de la station agronomique pour la Bavière, à Munich.)

### I. — Superphosphates du commerce,

Par MM. Ernest Wein, Rœsch et Jules Lehmann.

La détermination de la richesse des superphosphates en acide phosphorique soluble dans l'eau a été, dans ces derniers temps, l'objet de fréquents désaccords entre les divers laboratoires. Souvent, en opérant sur une substance identique, on est arrivé cependant à des écarts notables dans les résultats. Ces divergences sont dues évidemment à la diversité des méthodes employées dans les analyses.

En 1872, les chimistes agricoles et industriels, dans une assemblée tenue à Magdebourg, se sont mis d'accord sur une méthode unique que tous devaient appliquer uniformément dans le dosage de l'acide soluble des superphosphates; les chimistes allemands du Sud ont adhéré spontanément à cette résolution.

Néanmoins, depuis quelque temps, plusieurs chimistes ont cru devoir abandonner le procédé de dosage adopté à Magdebourg, et exécuter l'analyse d'après une méthode nouvelle.

La sûreté des méthodes employées étant pour les laboratoires agronomiques d'une importance capitale, nous avons entrepris une série d'expériences dans le but d'élucider plusieurs points relatifs aux conditions d'exactitude dans le dosage de l'acide phosphorique.

En raison des nombreux travaux qui ont été faits sur cette question, nous nous sommes

crus en droit d'admettre que, l'acide phosphorique une fois dissous, les méthodes pour le titrer sont aujourd'hui suffisamment perfectionnées pour que, entre la quantité d'acide indiquée par l'analyse et celle qui existe réellement dans la solution, la différence soit négligeable. De sorte que la différence entre les résultats dont nous parlons plus haut ne provient pas du dosage de la solution, mais de la manière de préparer l'extrait aqueux des superphosphates.

En conséquence, notre tâche devait consister à exécuter des expériences comparatives sur les divers procédés d'extraction actuellement en usage, afin de pouvoir juger du mérite et de l'utilité de chacun d'eux.

Dans la méthode d'extraction adoptée à Magdebourg et qui est assez généralement suivie, on opère de la manière suivante :

20 grammes de superphosphates sont triturés avec de l'eau dans une capsule ; on divise les petits grumeaux sans trop les presser et on vide le tout dans une cornue d'un litre ; on ajoute de l'eau dans la cornue, de manière que l'on puisse encore facilement agiter la liqueur, et on laisse digérer pendant un certain temps. Si les superphosphates renferment peu de fer et d'alumine, la durée de la digestion est de deux heures ; si les superphosphates sont riches en ces matières, on se contente d'agiter avec soin et on filtre aussitôt.

Contre cette méthode, on a élevé de nombreuses objections.

Les uns estiment que la durée de la digestion est trop longue pour certains cas ; les autres mettent en question la méthode elle-même.

On a proposé, pour des raisons qui seront développées plus tard, de ne pas opérer la digestion dans une cornue, mais d'extraire l'acide par lessivage sur un filtre spirant au moyen de la pompe de Bunsen.

Enfin, on a dit aussi que la quantité d'eau employée pour l'extraction est insuffisante.

Pour reconnaître jusqu'à quel point ces objections étaient fondées, nous avons exécuté des expériences dans les trois directions suivantes :

A. Sur le temps de digestion nécessaire pour l'extraction complète de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.

B. Sur l'extraction par lavage sur le filtre spirant, au moyen de la pompe de Bunsen.

C. Sur la quantité d'eau qu'exige l'extraction complète.

Les matériaux dont on s'est servi pour ces expériences étaient des superphosphates provenant de plusieurs fabriques différentes, dont les uns étaient pauvres et les autres assez riches en oxyde de fer et alumine.

L'acide phosphorique était dosé en partie par la méthode du molybdène et en partie par une solution d'acétate d'urane. Dans chaque série d'expériences, à l'exception de la première, on prépara deux solutions qui furent analysées séparément par des chimistes différents, et les nombres établis représentent chacun la valeur moyenne de deux expériences.

Nous exposons dans ce qui suit les résultats que nous avons obtenus et la manière dont, suivant nous, il faut les interpréter.

### A. — Du temps de digestion nécessaire pour opérer l'extraction complète de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.

Nous avons dit plus haut que la durée de la digestion qui est généralement usitée, de deux heures, est considérée par plusieurs comme trop longue.

Abesser, Jani et Mærcker, qui ont étudié ce point spécial de la question dans une série d'expériences (1), ont soutenu, se fondant sur les résultats qu'ils ont obtenus, que, pour extraire tout l'acide phosphorique soluble, quelques minutes de digestion suffisent. Une digestion plus longue serait même, selon eux, nuisible dans beaucoup de cas ; elle pourrait faire varier la proportion d'acide phosphorique obtenu. Si la digestion est trop prolongée, disent ces auteurs, il peut se dissoudre plus d'acide phosphorique qu'il n'y avait

(1) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 239.

primitivement d'acide soluble dans le superphosphate, parce que l'acide sulfurique libre encore existant dans ce sel, par suite de la décomposition, peut décomposer quelques grumeaux restés intacts. D'un autre côté, il est possible aussi que la solution renferme moins d'acide que le superphosphate n'en contient, parce que, si ce produit renferme de l'oxyde de fer et de l'alumine, une partie de son acide peut être distraite pour former du phosphate de fer et d'alumine.

Enfin, une digestion trop prolongée pourrait avoir pour effet de diminuer la quantité d'acide en dissolution, par suite de la transformation du phosphate monocalcique soluble en phosphate bibasique insoluble.

L'influence de ces causes sur l'exactitude du dosage de l'acide soluble et leur importance respective vont ressortir des résultats suivants, qui ont été fournis par neuf séries d'expériences.

On a procédé de la manière suivante :

20 grammes de superphosphate furent extraits avec un litre d'eau ; la durée de la digestion a été :

| | |
|---|---|
| Dans la méthode I................. | Deux heures. |
| — II................ | Demi-heure. |
| — III............... | Dix minutes. |
| — IV............... | Cinq minutes. |

La digestion achevée, on ajouta de l'eau jusqu'à un trait marqué sur le vase et on prit 55 centimètres cubes de la solution pour en faire l'analyse.

Ajoutons qu'on avait pris les précautions nécessaires pour que de l'acide phosphorique insoluble ne fût pas décomposé par quelque quantité d'acide sulfurique encore existante à l'état libre ; on a, en outre, eu soin de ne pas trop écraser les grumeaux dans l'eau.

Les superphosphates qui ont servi pour les six premières séries d'expériences étaient à faible proportion d'oxyde de fer et d'alumine, ceux des trois dernières séries en renfermaient davantage.

Les résultats de ces neuf séries d'expériences ont été réunis dans les tableaux ci-dessous :

A. — *Superphosphate à proportion faible d'oxyde de fer et d'alumine.*

Série 1. — Superphosphate I, de Heufeld.

| | A. *Dosé par le molybdène.* | B. *Titré par l'urane.* |
|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | 20.52 | 20.57 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure — | 20.46 | 20.45 — |
| Dix minutes — | 20.43 | 20.36 — |
| Cinq minutes — | ..... | 20.25 — |

Série 2. — Superphosphate d'os II, de Lehrberg.

| | A. *Dosé par le molybdène.* | Moyennes. | B. *Dosé par l'urane.* | Moyennes. |
|---|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | 13.81 / 13.67 | 13.74 | 13.89 / 13.84 | 13.87 pour 100 $P^2O^5$. |
| Demi-heure — | 13.66 / 13.57 | 13.62 | 13.70 / ..... | 13.70 — |
| Dix minutes — | 13.62 / 13.62 | 13.62 | ..... / ..... | » — |
| Cinq minutes — | 13.52 / 13.49 | 13.51 | 13.49 / 13.57 | 13.53 — |

Série 3. — Superphosphate I, de Heufeld.
*Dosage à l'urane.*

| | | Moyennes. |
|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | 19.36 / 19.21 | 19.285 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure — | 19.29 / 19.21 | 19.25 — |
| Dix minutes — | 19.26 / 19.15 | 19.21 — |
| Cinq minutes — | 19.20 / 19.14 | 19.17 — |

Série 4. — Superphosphate II *a*, de Heufeld.

*Dosage à l'urane.*

| | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | | 14.82<br>14 82 | 14.82 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure | — | 14.82<br>14.73 | 14.775 — |
| Dix minutes | — | 14.72<br>14.64 | 14.68 — |
| Cinq minutes | — | 14.66<br>14.54 | 14.60 — |

Série 5. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosage à l'urane.*

| | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | | 20.56<br>20.65 | 20.605 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure | — | 20.68<br>20.64 | 20.66 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Dix minutes | — | 20.52<br>20.63 | 20.575 — |
| Cinq minutes | — | 20.31<br>21.53 | 20.42 — |

Série 6. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosage à l'urane.*

| | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | | 19.84<br>19.95 | 19.895 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure | — | 19.76<br>19.88 | 19.82 — |
| Dix minutes | — | 19.69<br>19.83 | 19.76 — |
| Cinq minutes | — | 19.45<br>19.67 | 19.56 — |

B. — *Superphosphates à forte proportion d'oxyde de fer et d'alumine.*

Série 7. — Superphosphate de chaux lamellé d'Albert, à Biebrich.

*Dosé au molybdène.*

| | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | | 7.52<br>7.64 | 7.58 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure | — | 7.42<br>7.46 | 7.44 — |
| Dix minutes | — | 7.29<br>7.32 | 7.305 — |
| Cinq minutes | — | 7.22<br>7.35 | 7,285 — |

Série 8. — Superphosphate de chaux de Heufeld.

*Dosé au molybdène.*

| | | | Moyennes. |
|---|---|---|---|
| Deux heures de digestion. | | 10.97<br>10.93 | 10.95 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| Demi-heure | — | 10.78<br>10.66 | 10.72 — |
| Cinq minutes | — | 10.59<br>10.44 | 10.515 — |

Série 9. — Superphosphate de chaux de Zimmer, à Manheim.

*Dosé au molybdène.*

| | Moyennes. |
|---|---|
| 10.65 / 10.62 | 10.635 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| 10.49 / 10.46 | 10.495 — |

Pour mieux se rendre compte des résultats obtenus par ces divers procédés, il est bon de les comparer avec ceux que fournit la méthode de Magdebourg. Dans les tableaux qui suivent, nous avons réuni les résultats des méthodes II, III et IV, en regard de ceux de la méthode I (deux heures de digestion).

| SÉRIE | I DEUX HEURES DE DIGESTION | II DEMI-HEURE DE DIGESTION | DIFFÉRENCE PAR RAPPORT A I | III DIGESTION DIX MINUTES | DIFFÉRENCE PAR RAPPORT A I | IV DIGESTION CINQ MINUTES | DIFFÉRENCE PAR RAPPORT A I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. — *Superphosphates à faible proportion de fer et d'alumine.* | | | | | | | |
| 1 *a*..... | 20.520 | 20.460 | — 0.060 | 20.430 | — 0.090 | » | » |
| *b*..... | 20.570 | 20.450 | — 0.120 | 20.360 | — 0.210 | 20.250 | — 0.320 |
| 2 *a*..... | 13.740 | 13.615 | — 0.125 | 13.620 | — 4.120 | 13.505 | — 0.235 |
| *b*..... | 13.865 | 13.700 | — 0.165 | » | » | 13.530 | — 0.335 |
| 3....... | 19.285 | 19.250 | — 0.035 | 19.210 | — 0.075 | 19.170 | — 0.115 |
| 4....... | 14.820 | 14.775 | — 0.045 | 14.680 | — 0.140 | 14.600 | — 0.220 |
| 5....... | 20.605 | 20.660 | + 0.055 | 26.575 | — 0.030 | 20.420 | — 0.185 |
| 6....... | 19.895 | 19.820 | — 0.075 | 19.760 | — 0.135 | 19.560 | — 0.335 |
| B. — *Superphosphates à forte proportion d'oxyde de fer et d'alumine.* | | | | | | | |
| 7....... | 7.580 | 7.440 | — 0.140 | 1.305 | — 0.275 | 7.285 | — 0.295 |
| 8....... | 10.950 | 10.720 | — 0.230 | » | » | 10.515 | — 0.435 |
| 9....... | 10.635 | » | » | » | » | 10.475 | — 0.160 |
| Différences moyennes | » | » | — 0.094 | » | — 0.1075 | » | — 0.2396 |

Ces résultats montrent d'une manière bien évidente qu'il n'existe point de raison pour abréger la durée de la digestion.

La digestion de deux heures fournit les résultats les plus exacts et les plus concordants, tant pour les superphosphates à faible dose que pour ceux à forte proportion de fer et d'alumine.

Dans beaucoup de cas, une heure de digestion pourrait évidemment suffire. D'après le précédent tableau, les différences que présentent nos résultats avec ceux de la digestion pendant deux heures n'atteint pas en moyenne — 0.1 pour 100.

Dans plusieurs expériences, les résultats d'une digestion de demi-heure étaient presque identiques à ceux d'une digestion de deux heures, car des différences telles que — 0.035, — 0.045, + 0.055, — 0.06, — 0.075, sont négligeables. Dans un seul cas, la différence est un peu supérieure à 0.2 pour 100.

La digestion pendant dix ou pendant cinq minutes donne constamment des nombres trop faibles. Dans un cas, l'écart minimum s'élève à 0.435, c'est-à-dire à presque $^1/_2$ pour 100.

En conséquence, nous ne pouvons partager l'opinion qu'une digestion de deux heures ait, plus qu'une durée plus courte, pour effet de rendre insoluble une partie de l'acide soluble, par suite de la formation de phosphates bicalcique de fer et d'alumine. Si ces réactions ont lieu, elles commencent dès les premiers moments de la digestion, et les su-

perphosphates avec peu ou avec beaucoup de fer et d'alumine se comportent, sous ce rapport, d'une manière parfaitement identique.

En diminuant le temps de la digestion, on trouve presque toujours moins d'acide soluble que lorsqu'elle a une durée de deux heures; par conséquent, l'objection qu'elle diminuerait la quantité d'acide soluble doit être considérée comme absolument dénuée de fondement.

### B. — De l'extraction de l'acide soluble sur le filtre spirant au moyen de la pompe de Bunsen.

Abesser, Jani et Mærcker (1), proposent d'opérer l'extraction par un lavage sur le filtre spirant à l'aide de la pompe de Bunsen. Antérieurement déjà, Frésénius, Luck et Neubauer, avaient conseillé d'employer cette méthode. Mærcker et ses collaborateurs pensent que, par ce procédé, on évite la transformation de l'acide soluble en acide insoluble, et l'on obtient des résultats très-rigoureux.

A ceci on peut opposer que, d'après Erlenmeyer (2), le phosphate monocalcique soluble est décomposé, dans ces conditions, en phosphate bicalcique insoluble et acide phosphorique libre. Erlenmeyer considère, pour cette raison, cette méthode d'extraction comme applicable seulement au cas où, en outre du phosphate monocalcique, les superphosphates contiennent assez d'acide phosphorique libre pour que cette décomposition ne puisse avoir lieu.

Nous avons exécuté des expériences dans cette direction en même temps que nos recherches sur la durée de la digestion. Dans neuf séries d'opérations, nous avons extrait l'acide phosphorique sur le filtre spirant.

10 grammes de superphosphate, placés sur le filtre, étaient lessivés au moyen de la machine de Bunsen, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoulait ne présentât plus de réaction acide. Le volume du filtratum fut ramené à 1 litre, dont 50 centimètres cubes furent employés pour l'analyse.

Dans le tableau suivant sont figurés les résultats auxquels nous sommes arrivés.

La méthode par digestion de deux heures est marquée I; la méthode de lavage est désignée par le chiffre II.

#### A. — *Superphosphates à faible proportion de fer et d'alumine.*

Série 1. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosé au molybdène.*

| | | Différence. |
|---|---|---|
| I.............. | 20.52 | — 0.41 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| II.............. | 20.11 | |

Série 2. — Superphosphate II, de Schneider, à Lehrberg.

A. *Dosage au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I.............. | 13.81<br>13.67 | 13.74 | — 0.305 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| II.............. | 13.46<br>13.41 | 13.435 | |

B. *Dosage à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I.............. | 13.89<br>13.84 | 13.865 | — 0.265 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| II.............. | 13.56<br>13.64 | 13.60 | |

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 278.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1839.

Série 3. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosé à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 19.36 | 19.285 | — 0.415 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| | 19.21 | | |
| II | 18.82 | 18.87 | |
| | 18.92 | | |

Série 4. — Superphosphate II, de Heufeld.

*Dosé à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 14.82 | 14.82 | — 0.500 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| | 14.82 | | |
| II | 14.43 | 14.32 | |
| | 14.21 | | |

Série 5. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosé à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 20.56 | 20.605 | — 0.065 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| | 20.65 | | |
| II | 20.41 | 20.54 | |
| | 20.67 | | |

Série 6. — Superphosphate I, de Heufeld.

*Dosé à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 19.84 | 19.895 | — 0.825 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| | 19.95 | | |
| II | 18.99 | 19.07 | |
| | 19.15 | | |

B. — *Superphosphates à forte proportion de fer et d'alumine.*

Série 7. — Superphosphate de chaux lamelleux d'Albert, à Biebrich.

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 7.52 | 7.58 | — 0.330 pour 100 $Ph^2O^5$. |
| | 7.64 | | |
| II | 7.30 | 7.25 | |
| | 7.20 | | |

Série 8. — Superphosphate de chaux de Heufeld.

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 10.97 | 10.95 | — 0.080 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 10.93 | | |
| II | 10.87 | 10.87 | |
| | 10.87 | | |

Série 9. — Superphosphate lamelleux de Zimmer, à Manheim.

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
| --- | --- | --- | --- |
| I | 10.65 | 10.635 | — 0.320 pour 100 de $Ph^2O^5$. |
| | 10.62 | | |
| II | 10.36 | 10.315 | |
| | 10.27 | | |

En moyenne, on a obtenu 0.3615 en moins par le procédé de lessivage. Dans sept cas, sur neuf, cette méthode donna une quantité d'acide phosphorique notablement trop petite.

Ici également les sels pauvres et riches en fer et alumine se comportèrent d'une manière peu différente.

Cette méthode peut, d'après nos données, occasionner une diminution d'acide pouvant s'élever jusqu'à près de 1 pour 100. Quant à la cause de ces valeurs moindres, signalée par Erlenmeyer, nous croyons qu'elle doit être attribuée à la décomposition sur le filtre; le phosphate monocalcique se décompose en phosphate bicalcique insoluble et en acide phosphorique. En effet, le sel se trouve ici toujours en contact avec une quantité d'eau relativement faible. L'objection d'Erlenmeyer contre cette manière d'opérer semble donc complétement justifiée.

L'inconvénient que Mærcker voulait éviter par cette méthode s'y trouve, au contraire, encore exagéré.

Restera seulement à déterminer, par des recherches ultérieures, dans quels cas ce procédé peut être employé; car nous avons nous-mêmes trouvé deux fois des résultats concordants (comparer séries 5 et 8). Nous croyons toutefois qu'ici la proportion plus ou moins grande d'acide phosphorique est décisive.

Cette manière de voir se trouve en outre confirmée par cette circonstance, que Frésénius lui-même, dans ses expériences de contrôle, a examiné un superphosphate qui renfermait de l'acide phosphorique libre et même dans la proportion de 5.85 pour 100, selon lui. Dans ces conditions, un retour de l'acide à l'état insoluble ne pouvait pas avoir lieu pendant le lessivage sur le filtre. Si Frésénius avait soumis à ses recherches plusieurs superphosphates, parmi lesquels il y en aurait eu aussi qui ne renfermassent pas d'acide libre, il serait sans doute arrivé à d'autres résultats, et, par suite, à d'autres conclusions.

Il ressort des recherches qui précèdent, que l'assertion que le lavage sur le filtre donne les résultats les plus exacts ne se vérifie nullement, et que, par conséquent (sans parler qu'il est incommode et prend beaucoup de temps), il ne doit pas être employé. La méthode par une digestion de deux heures est préférable dans tous les cas.

Mentionnons encore, en passant, une autre erreur qui n'est pas sans importance.

Mærcker dit que, pour l'extraction complète de 5 grammes de superphosphate, 125 centimètres cubes d'eau suffisent; nous ne croyons pas cette donnée exacte. Dans aucune expérience, 250 grammes d'eau n'ont pu suffire pour 10 grammes de superphosphate; le plus souvent, il a fallu 400 centimètres cubes et plus.

### C. — De la quantité d'eau nécessaire pour l'extraction complète de l'acide phosphorique soluble

Jusqu'à présent, quand il s'agissait d'extraire l'acide phosphorique soluble, on employait généralement 1 litre d'eau par 20 grammes de superphosphate. Cette quantité était considérée par tout le monde comme suffisante.

Mais Erlenmeyer ayant signalé que le phosphate monocalcique est peu soluble, et précisé plus tard, dans une courte notice, qu'il a besoin de 700 parties d'eau, il était naturel qu'on proposât d'employer pour l'extraction un poids d'eau 700 fois plus grand que celui du phosphate monocalcique contenu dans le superphosphate. La quantité d'eau devenait ainsi 4 fois plus grande que celle qu'on avait toujours employée.

En présence d'un tel excès d'eau, il était à présumer que la décomposition en phosphate bicalcique et en acide libre n'aurait pas lieu, et qu'on trouverait plus d'acide soluble dans les superphosphates.

Nous avons voulu savoir d'une manière positive s'il est nécessaire d'augmenter la quantité d'eau, et nous avons, dans ce but, également exécuté des expériences.

Au lieu de 20 grammes de superphosphate (méthode I), nous en avons fait digérer seulement 5 grammes dans 1 litre d'eau.

Dans la méthode I, nous avons employé 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée; dans

la méthode II, on a pris 100 centimètres cubes pour l'analyse par le molybdène, et 50 centimètres cubes pour le titrage à l'urane.

A. — *Superphosphates à faible proportion de fer et d'alumine.*

Série 1. — Superphosphate de Lehrberg.

A. *Dosage au molybdène.* B. *Dosage à l'urane.*

| | A. Molybdène | Différence. | B. Urane | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| I | 20.52 | + 0.060 pour 100 $Ph^2O^5$ | 20.57 | — 0.11 pour 100 $54^2O^5$. |
| II | 20.58 | | 20.46 | |

Série 2. — Superphosphate II de Lehrberg.

A *Dosage au molybdène* B. *Dosage à l'urane*

| | A. Molybdène | Moyennes. | Différence. | B. Urane | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 13.8 | 13.74 | + 0.02 pour 100 $Ph^2O^5$ | 13.89 | 13.865 | ..... |
| | 13.67 | | | 13.84 | | |
| II | 13.80 | 13.76 | | 13.82 | 13.865 | |
| | 13.72 | | | 13.91 | | |

Série 3. — Superphosphate I de Heufeld.

*Dosé à l'urane.*

| | | Moyenne. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I | 19.36 | 19.285 | + 0.165 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 19.21 | | |
| II | 19.41 | 19.45 | |
| | 19.49 | | |

Série 4. — Superphosphate II *a*, de Heufeld.

*Titré à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I | 14.82 | 14.82 | + 0.145 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 14.82 | | |
| II | 14.95 | 14.965 | |
| | 14.98 | | |

Série 5. — Superphosphate I de Heufeld.

*Titré à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I | 20.56 | 20.605 | + 0.170 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 20.65 | | |
| II | 20.78 | 20.775 | |
| | 20.77 | | |

Série 6. — Superphosphate I de Heufeld.

*Titré à l'urane.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I | 19.84 | 19.895 | + 0.175 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 19.95 | | |
| II | 20.12 | 20.07 | |
| | 20.02 | | |

Ainsi, pour les superphosphates avec peu de fer et d'alumine, en augmentant la quantité d'eau, on trouve en moyenne un excédant d'acide phosphorique de + 0.078 pour 100.

B. — *Superphosphates à forte proportion de fer et d'alumine.*

Série 7. — Superphosphate de chaux lamelleux d'Albert, à Biebrich.

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I | 7.52 | 7.58 | + 0.399 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| | 7.64 | | |
| II | 7.808 | 7.979 | |
| | 8.05 | | |

Série 9. — Phosphate de Heufeld. (La série 8 n'est pas donnée.)

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I. | 10.97<br>10.93 | 10.95 | + 0.115 pour 110 $Ph^2O^5$ |
| II. | 11.67<br>11.06 | 11.065 | |

Série 10. — Phosphate de chaux lamelleux de Zimmer, à Manheim.

*Dosé au molybdène.*

| | | Moyennes. | Différence. |
|---|---|---|---|
| I. | 10.65<br>10.62 | 10.635 | + 0.300 pour 100 $Ph^2O^5$ |
| II. | 10.87<br>11.00 | 10.935 | |

Pour les superphosphates à forte proportion de fer et d'alumine, l'excédant d'acide phosphorique était en moyenne de + 0.2713.

On rencontre ici pour la première fois une différence entre les deux sortes de superphosphates ; ceux plus riches en fer et alumine ont subi une certaine influence de l'augmentation de la quantité d'eau. Dans un cas, on a même obtenu jusqu'à 0.4 pour 100 d'acide en plus. Dans l'autre catégorie, cette influence a été très-faible ; en moyenne, l'excédant n'a même pas été de 0.1 pour 100. Mais l'excédant d'acide phosphorique n'est nullement en rapport avec l'augmentation de l'eau ; il paraît être dû à ce que l'augmentation de l'eau empêche qu'il y ait retour d'acide phosphorique à l'état insoluble, et c'est pourquoi cet excédant a été plus riche en fer et alumine, qui ont une plus grande tendance au retour (1).

Ces expériences ont démontré qu'il n'est pas nécessaire, d'une manière absolue, d'augmenter la quantité d'eau, et que celle employée jusqu'à présent est suffisante dans la majorité des cas.

Nous ajouterons en finissant que, dans nos calculs, nous n'avons pas tenu compte de l'espace occupé par la substance insoluble, ce qui, à la rigueur, exigerait l'introduction d'une certaine correction dans ces calculs. D'après une expérience exécutée par nous, le résidu insoluble occupe un volume de $4^{cc}.9$, lorsqu'on emploie 1 litre d'eau pour 20 grammes de superphosphate, et $1^{cc}.3$, lorsque 1 litre d'eau est employé pour 5 grammes de superphosphate. Les 20 grammes et les 5 grammes sont donc dissous respectivement dans $995^{cc}.1$ et $998^{cc}.7$, au lieu de 1000. Dans la partie A de notre travail, il n'est pas nécessaire de faire cette correction, parce que, dans toutes les méthodes qu'il s'agissait de comparer, on a employé la même quantité d'eau. Dans la seconde et la troisième partie, cette correction rendrait la différence un peu plus petite dans l'une et un peu plus grande dans l'autre ; mais quant au jugement à porter sur les méthodes en comparaison, la correction ne saurait influer sous ce rapport d'une manière sensible (de 0.07 à 0.1 pour 100).

Nous pouvons donc tirer cette conclusion de l'ensemble de nos expériences, qu'il n'existe aucun motif sérieux pour s'écarter du procédé ordinaire (digestion pendant deux heures) pour extraire l'acide soluble des superphosphates.

---

## II. — **Superphosphate préparé avec des matériaux purs.**

Par Ernest Wein.

Les recherches communiquées dans le travail précédent ont montré quel est le procédé qui, en général, fournit les résultats les plus exacts dans le dosage de l'acide soluble des

---

(1) Au sujet du titrage employé dans la méthode II, nous faisons remarquer que la solution étant très-étendue, la réaction finale du ferrocyanure de potassium n'était pas très-nette lorsqu'on opérait avec une solution d'urane de concentration ordinaire (1 centimètre cube = $0^{gr}.005$ $Ph^2O^5$). On remédia à cet inconvénient en diluant la solution d'urane avec son volume d'eau.

superphosphates, mais elles n'ont pas suffisamment expliqué pour quelles raisons, dans l'une et l'autre méthode, on trouve tantôt plus d'acide phosphorique et tantôt moins.

Pour résoudre cette question, j'ai, sur l'instigation de M. le professeur Volhard, à Erlangen, entrepris d'autres recherches qui ont été exécutées avec des superphosphates que j'ai préparés moi-même au moyen de phosphate de chaux chimiquement pur. Ces recherches portent comme les précédentes sur la durée de la digestion, sur la méthode du lavage sur le filtre spirant et sur la quantité d'eau nécessaire pour l'extraction.

Les superphosphates qui ont servi pour les expériences ont été préparés avec du phosphate de chaux tribasique pur et de l'acide sulfurique. Pour 1 molécule $Ca^3Ph^2O^8$, on a employé respectivement 1, 2 et 3 molécules $H^2SO^4$. L'acide sulfurique était étendu jusqu'au degré qu'il marque dans les chambres de plomb (60 pour 100 $H^2SO^4$).

Le phosphate de chaux tribasique fut arrosé avec l'acide sulfurique étendu dans la proportion de 100 parties de sel pour 31.61, 63.22 et 94.83 parties d'acide. Le mélange s'échauffa fortement, on le retourna soigneusement avec une spatule, afin de rendre la réaction uniforme; quand la masse fut refroidie et solidifiée, on l'étendit sur une feuille de papier et on la sécha à l'air. La substance sèche fut réduite en poudre, et, sous cette forme, soumise aux expériences.

La solidification des trois superphosphates s'opéra en des temps différents, suivant la quantité d'acide sulfurique employée. Celui pour lequel la proportion moléculaire avait été de 1 : 1 ($C^3Ph^2O^8$ : $H^2SO^4$) durcit très-vite; celui de 1 : 2, après deux heures; celui de 1 : 3, après deux jours seulement. Les deux premiers produits formaient une poudre sèche, facile à délayer; l'autre était humide et difficile à manier, parce qu'il renfermait beaucoup d'acide phosphorique libre.

Le premier superphosphate (1 : 1) ne renfermait que très-peu d'acide phosphorique soluble dans l'eau, et, par conséquent, ne put servir dans les expériences.

Les deux autres superphosphates, que je désignerai désormais par A ($1Ca^3Ph^2O^8$ : $2SO^4H^2$) et B ($1Ca^3Ph^2O^8$ : $3SO^4H^2$) ont donné à l'analyse, sur 100 parties, les quantités suivantes d'acide phosphorique.

| Acide phosphorique. | A. | B. |
|---|---|---|
| | Soluble dans l'eau. | |
| A l'état de phosphate monocalcique | 19.59 | 4.78 |
| | Soluble dans le citrate d'ammoniaque. | |
| A l'état de phosphate bicalcique | 0.62 | 0.07 |
| | Insoluble dans $H^2O$ et dans le citrate d'ammoniaque. | |
| A l'état de phosphate tricalcique | 1.70 | Traces. |
| A l'état d'acide phosphorique *libre* | 0.05 | 11.35 |
| Total de l'acide phosphorique soluble dans l'eau | 19.64 | 16 13 |

Ces deux superphosphates A et B convenaient parfaitement pour les recherches dont il s'agissait, mais comme ils renfermaient l'un et l'autre de l'acide *libre*, A en quantité notable, B très-peu, il m'a paru nécessaire de préparer aussi un superphosphate complétement exempt d'acide libre.

A cet effet, le superphosphate A, réduit en poudre fine, fut épuisé avec de l'éther, puis affranchi de ce liquide et pulvérisé de nouveau, traité une seconde fois par l'éther et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il eût perdu toute trace d'acide libre. De cette manière, on obtint un produit que nous désignons par *superphosphate* A I, qui renfermait du phosphate bicalcique et tricalcique, mais pas d'acide phosphorique libre. Avec les trois superphosphates ainsi préparés, j'ai exécuté mes expériences de contrôle :

I. — J'ai fait digérer 20 grammes de superphosphate avec 1 litre d'eau : *a*, pendant deux heures; *b*, pendant une demi-heure; *c*, pendant dix minutes; *d*, pendant quinze minutes.

II. — J'ai extrait 10 grammes de superphosphate sur le filtre absorbant avec de l'eau,

jusqu'à ce que l'eau s'écoulât sans réaction acide; la liqueur filtrée fut additionnée d'eau, de manière à la ramener au volume de 1 litre.

III. — J'ai fait digérer 5 grammes de superphosphate dans 1 litre d'eau pendant deux heures.

L'acide phosphorique était dosé, dans tous les cas, par la méthode du molybdène. Pour chaque dosage, on prit 50 centimètres cubes (= 1 gramme de superphosphate) pour I et II, 100 centimètres cubes (= 0gr.5 de superphosphate) pour III.

Les tableaux ci-dessous présentent les résultats obtenus. Pour I et III, on n'a pas tenu compte du volume du résidu insoluble; pour II, la liqueur filtrée a été complétée jusqu'au litre.

Comme, en réalité, il n'est pas très-rigoureux de ne pas tenir compte du volume du résidu insoluble, j'ai, dans la colonne intitulée : *Après correction faite*, donné les nombres que l'on obtient en admettant que le résidu occupe les volumes qui lui ont été attribués dans la partie I de ce travail (voy. plus haut), c'est-à-dire 4cc.9 pour 20 grammes et 1 litre, 1cc 3 pour 5 grammes et 1 litre; de sorte que les solutions renferment 995cc.1 et 998cc.7 d'eau, au lieu de 1,000 centimètres cubes.

Le superphosphate A contient $CaH^4Ph^2O^8$, $Ca^3Ph^2O^8$, $Ca^2H^2Ph^2O^8$, et très-peu d'acide phosphorique libre.

Les liqueurs filtrées de l'expérience I (digestion dans une cornue de 1 litre) sont pendant longtemps restées limpides. Dans les solutions provenant de la digestion de dix et cinq minutes, il se forma d'abord un trouble dû à une séparation de sulfate de chaux. L'extrait préparé sur le filtre spirant se troubla très-vite, avant même que la filtration ne fût terminée, il s'était formé un précipité de phosphate bicalcique insoluble, ce qui indique qu'une quantité insuffisante d'eau a pour effet une décomposition de phosphate monocalcique. Avant de ramener au volume de 1/2 litre, on fit dissoudre le précipité au moyen de l'acide nitrique.

| | | | Correction faite. | |
|---|---|---|---|---|
| I. 20 grammes de superphosphate dans 1 litre d'eau. | Pour 100 $Ph^2O^5$. | Différence contre A. | Pour 100 $Ph^2O^5$. | Différence contre A. |
| A | 19.64 | .... | 19.55 | .... |
| B | 19.58 | — 0.06 | 19.49 | — 0.06 |
| C | 19.39 | — 0.25 | 19.30 | — 0.25 |
| D | 19.36 | — 0.28 | 19.27 | — 0.28 |
| II. 10 grammes lavés sur le filtre spirant (1) | 18.82 | — 0.82 | 18.82 | — 0.73 |
| III. 5 grammes dans 1 litre d'eau digérés pendant 2 heures. | 19.76 | + 0.12 | 19.74 | + 0.19 |

*Superphosphate* B renfermant $CaH^4Ph^2O^8$, très-peu de $Ca^2H^3Ph^2O^8$, des traces de $Ca^3Ph^2O^8$, et beaucoup de $Ph^2O^5$ libre. Les extraits obtenus par toutes les méthodes sont restés parfaitement limpide.

| | | | Correction faite. | |
|---|---|---|---|---|
| I. 2 grammes dans 1 litre. | Pour 100 $PH^2O^5$. | Différence par rapport à A. | Pour 100 $Ph^2O^5$. | Différence. |
| A | 16.13 | .... | 16.05 | .... |
| B | 16.10 | — 0.03 | 16.02 | — 0.03 |
| C | 16.10 | — 0.03 | 16.02 | — 0.03 |
| D | 16.09 | — 0.04 | 16.01 | — 0.04 |
| II. 10 grammes lavés sur le filtre absorbant (2) | 16.09 | — 0.04 | 16.09 | + 0.04 |
| III. 5 grammes dans 1 litre d'eau digérés pendant 2 heures. | 16.06 | — 0.07 | 16.04 | — 0.01 |

(1) 450 centimètres cubes d'eau étaient nécessaires jusqu'à la disparition de la réaction acide.

(2) 260 grammes d'eau étaient nécessaires.

*Superphosphate* AI, composé comme le superphosphate A, mais exempt d'acide libre.

Les extraits obtenus par les diverses méthodes se sont comportés de la manière suivante :

I. — Les extraits résultant de la digestion dans la cornue d'un litre sont restés limpides durant une journée. Au bout de ce temps, ils se sont troublés.

II. — L'extrait formé par le lavage sur le filtre absorbant s'est troublé immédiatement; les gouttes, en tombant, devenaient aussitôt opalescentes. Le lavage terminé, la solution a été rendue limpide par l'acide nitrique.

III. — L'extrait de III est resté clair après un repos prolongé.

| | | | | Correction faite. | |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 20 grammes dans 1 litre d'eau. | Pour 100 $Ph^2O^5$. | Différence par rapport à A. | Pour 100 $Ph^2O^5$. | Différence. |
| | A................ | 19.58 | .... | 19.49 | .... |
| | B................ | 19.46 | — 0.12 | 19.37 | — 0.12 |
| | C................ | 19.19 | — 0.39 | 19.10 | — 0.39 |
| | D................ | 19.17 | — 0.41 | 19.08 | — 0.41 |
| II. | 10 grammes lavés sur le filtre (1).. | 18.46 | — 1.12 | 18.46 | — 1.03 |
| III. | 5 grammes dans 1 litre d'eau digérés pendant 2 heures. | 19.89 | + 0.31 | 19.87 | + 0.38 |

De ces résultats, on peut déduire les conclusions suivantes :

1° Pour les superphosphates qui renferment beaucoup d'acide phosphorique libre, une digestion de très-courte durée suffit pour dissoudre tout l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Une augmentation de la quantité d'eau ne paraît pas nécessaire. Il suffit de 100 centimètres cubes par 20 grammes de superphosphate. La méthode du lavage donne des résultats très-exacts; l'emploi, cependant, n'en est pas à conseiller, parce qu'elle est peu commode (Voy. *Superphosphate* B).

2° Les superphosphates qui renferment de l'acide phosphorique libre en très-petite quantité doivent être digérés pendant deux heures, si l'on veut être sûr de dissoudre l'acide phosphorique jusqu'aux dernières traces. Une digestion d'une demi-heure serait presque, mais non tout à fait suffisante pour dissoudre tout l'acide. Pour le superphosphate A, elle n'en a dissous que très-peu moins. La différence a été seulement de 0.03 pour 100. Au contraire, la digestion pendant dix et cinq minutes est beaucoup trop courte.

Le lavage sur le filtre n'est pas applicable pour des superphosphates avec très-peu d'acide libre. On obtient des nombres beaucoup trop faibles (ce qui est constaté aussi par l'analyse complète du superphosphate A). Le phosphate acide de chaux est sans doute décomposé en phosphate bicalcique et en acide libre. Ce dernier sel est précipité à l'état d'une poussière fine, dont une partie est apparente dans la liqueur filtrée et une partie fixée sur le filtre; c'est ce qu'indique la quantité beaucoup plus faible d'acide phosphorique qui, pour le superphosphate B, présente une différence de — 0.82 (— 0.73, avec la correction), c'est-à-dire presque 1 pour 100. La quantité d'eau néceesaire pour le lavage est très-considérable; elle est beaucoup plus grande que celle que Mærcker a indiquée comme suffisante pour tous les cas. D'après ces résultats, il semble incompréhensible qu'on ait pu affirmer que cette méthode est celle qui donne les résultats les plus exacts, tandis que c'est précisément le contraire.

Pour reconnaître si l'on obtient la quantité exacte d'acide phosphorique par une digestion pendant deux heures de 20 grammes de superphosphate, j'ai fait l'analyse complète du superphosphate A..En voici le résultat :

(1) Il a fallu 475 centimètres cubes d'eau jusqu'à la disparition de la réaction acide.

| | |
|---|---|
| Acide phosphorique total | 21.96 |
| Chaux | 31.94 |
| Acide sulfurique | 30.95 |
| Eau | 15.15 |
| | 100.00 |

Les 21.96 d'acide phosphorique total se répartissent ainsi :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 19.59 | pour 100 de $Ph^2O^5$ | du phosphate monocalcique (obtenu par deux heures de digestion). | |
| 0.62 | — | — à l'état de phosphate bicalcique | |
| 1.70 | — | — — — | tricalcique. |
| 0.05 | — | — libre. | |
| 21.96 | | | |

Au moyen de ces nombres, le calcul donne la composition suivante, qui est d'accord avec le dosage de l'acide soluble après deux heures de digestion.

| | | |
|---|---|---|
| Phosphate monocalcique | 32.28 | pour 100. |
| Phosphate bicalcique | 1.19 | — |
| Phosphate tricalcique | 3.71 | — |
| Acide phosphorique libre | 0.05 | — |
| Sulfate de chaux | 52.65 | — |
| Eau | 10.20 | — |
| | 100.08 | — |

3° Les superphosphates qui ne renferment pas traces d'acide libre doivent également être digérés pendant deux heures dans 1 litre d'eau. Un temps de digestion plus court donne moins d'acide phosphorique. Ce que nous venons de dire du lavage s'applique encore davantage à ces superphosphates. Leur décomposition est encore plus rapide. Mes recherches ont donné avec la méthode du lavage une différence de valeur en moins dépassant 1 pour 100. (Pour le superphosphate AI, 1.12 pour 100, avec la correction, 1.03 pour 100). Le phosphate bicalcique est précipité si rapidement, que les gouttes qui tombent se troublent en route.

Les différences en moins sont si considérables, qu'il est tout à fait défectueux d'employer le lavage pour les superphosphates exempts d'acide libre.

Si les superphosphates sans acide libre renferment du phosphate bicalcique, leur digestion par une plus grande quantité d'eau, quatre fois leur volume, par exemple, donne une plus forte proportion d'acide phosphorique. Avec 5 grammes de superphosphate dans 1 litre d'eau, on obtient plus d'acide phosphorique qu'avec 20 grammes dans 1 litre digérés pendant deux heures. Mais cette augmentation me semble être due non à la dissolution d'une plus grande partie de l'acide du sel monocalcique, que l'eau en excès préserverait de la décomposition, mais à la dissolution de phosphate bicalcique. Avant d'entrer dans plus de détails à ce sujet, je dois dire quelques mots d'un Mémoire paru récemment de Wattenberg (1) qui traite de cette même question de l'augmentation de la quantité d'eau.

Wattenberg ayant préparé lui-même des phosphates de chaux à 1, 2 et 3 équivalents de base, fit digérer, d'une part, du phosphate monocalcique pur, et, d'autre part, ce sel combiné dans différentes proportions avec les deux autres. Dans ces expériences, il a obtenu un résultat un peu différent du mien. Pour le mélange des sels mono et bicalcique, l'eau en plus grande quantité n'augmenta pas, chez lui, l'acide phosphorique extrait, tandis que, dans mes recherches, elle avait produit une légère augmentation. Mais ici je relèverai dans le travail de Wattenberg une contradiction qui me paraît avoir quelque importance.

Parmi les propriétés du phosphate bicalcique qui ont été confirmées par lui, il cite une

(1) *Journal fur Landwirthschaft*, 1879, p. 27 à 52.

légère solubilité dans l'eau, laquelle est, d'après Birnbaum (1), de 0.135 à 0.132 parties dans 1 litre. Il semble donc que Wattenberg ne met nullement en doute cette solubilité. Or, avec le mélange des phosphates mono et bibasique, dans la proportion de 1gr.125 $CaH^4Ph^2O^8$ et 0gr.125 $Ca^2H^2Ph^2O^8$ pour 1 litre d'eau, il n'obtient que la quantité d'acide phosphorique qui se rapporte au phosphate monocalcique. Donc, il affirme qu'il ne s'est pas dissous de phosphate bicalcique.

Le sel préparé par Wattenberg ne paraît pas avoir été complétement affranchi d'acide libre; c'est ce que confirme aussi sa propre analyse. Il a trouvé 56.70 pour 100 $Ph^2O^5$, au lieu de 56.35 pour 100 qu'exige la formule, c'est-à-dire 0.35 pour 100 $Ph^2O^2$ en plus.

Il est donc probable que les cristaux renfermaient encore de l'acide libre emprisonné dans l'eau-mère, qui n'a pu être éloigné par l'éther.

Ayant dernièrement préparé moi-même du phosphate monocalcique, je sais qu'un simple lavage des cristaux à l'éther est insuffisant. J'ai dû triturer à plusieurs reprises la bouillie de cristaux avec de l'éther dans un mortier. Par ce moyen seulement, je réussis, en employant de grandes quantités d'éther, à obtenir un produit exempt d'acide.

Wattenberg suppose, il est vrai, qu'alors même que de l'acide libre aurait encore existé dans son produit, il n'aurait pas influé sur les résultats, parce que, dans le mélange des sels mono et tricalcique, l'acide libre aurait décomposé ce dernier sel pour le transformer en phosphate dicalcique. Mais il me paraît très-douteux que l'acide phosphorique aussi étendu décompose encore le phosphate de chaux tribasique.

Revenons maintenant aux causes de l'excédant d'acide phosphorique fourni par l'extraction des superphosphates AI et A, avec une plus grande quantité d'eau. Comme je l'ai déjà dit, suivant moi, cette augmentation d'acide doit être attribuée à la dissolution d'un peu de phosphate bibasique.

Cette manière de voir se trouve confirmée par l'analyse complète du superphosphate A. La proportion d'acide phosphorique obtenu avec la digestion I*a* (20 grammes digérés pendant deux heures dans 1 litre d'eau) est d'accord avec l'analyse complète. Par suite, le surplus d'acide soluble obtenu par une digestion avec plus d'eau doit provenir d'une dissolution de phosphate bibasique.

Quant à la décomposition du phosphate monocalcique, qui, selon Erlenmeyer (2), est occasionnée par une quantité d'eau insuffisante, elle est si restreinte, qu'elle n'exerce aucune influence sur le résultat de l'analyse.

En raison de ces résultats, une augmentation de la quantité d'eau ne me paraît pas utile.

De tous les travaux qui, dans ces derniers temps, ont été faits sur ce sujet, il résulte qu'il est impossible de dissoudre uniquement l'acide phosphorique du phosphate monocalcique, et que toujours des quantités plus ou moins grandes d'acide libre et de phosphate bibasique entrent en dissolution en même temps.

Il est donc absolument indispensable d'opérer d'après une méthode unique, et de ne pas l'abandonner tant que la généralité des chimistes ne se sera décidée à la remplacer par une autre vraiment meilleure.

Des procédés isolés ne peuvent aboutir qu'à discréditer la chimie agronomique aux yeux du public agricole.

Je propose de maintenir la méthode actuellement en usage, celle qui consiste à faire digérer pendant deux heures 20 grammes de superphosphate dans 1 litre d'eau, parce qu'elle donne réellement de bons résultats.

Sous peu j'aurai l'occasion de communiquer un travail relatif à l'influence de l'oxyde de fer et de l'alumine contenus dans les superphosphates sur l'exactitude du dosage de leur acide phosphorique.

Munich, avril 1879.

---

(1) *Jahresbericht fur Chemie*, 1858, p. 501.

(2) Hoffmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1839.

# VARIÉTÉS

## Le froid, son action sur la série animale.

La température la plus basse qui ait été observée à la surface de la terre a été relevée au fort Reliance (Canada) par le capitaine Back : le thermomètre marquait — 56°.7. Sir John Ross, pendant les quatre années qu'il passa dans les régions arctiques, lors de sa seconde expédition au pôle nord, a noté jour par jour la marche de la température atmosphérique. Le degré minimum auquel s'abaissa cette température fut de — 49°. Pendant les six mois les plus froids, la moyenne de la température fut de — 23°.3, celle des six mois les plus chauds de — 4°.5. En plein mois de juillet, la température ne s'éleva jamais au-dessus de 10°. D'après le récit de Mac-Clure, à bord de l'*Investigator*, qui avait mission de rechercher les traces de la célèbre expéditron de Franklin, la température, au 73e degré de latitude, s'abaissa dans le courant du mois de janvier 1853 à — 54° et, pendant vingt-quatre heures, elle se maintint à — 52°.

Sous l'influence d'un froid aussi excessif, l'alcool se transforme en une masse sirupeuse d'une consistance comparable à celle du miel ; l'huile d'amandes en masses solides, rappelant l'aspect de la résine. Le mercure se congèle, et, à ce propos, le capitaine Ross raconte que, lors de sa seconde expédition au pôle nord, ses compagnons s'amusaient à trouer des planches qui n'avaient pas moins d'un pouce d'épaisseur avec des balles de mercure congelé.

Mais comment des êtres doués de vie résistent-ils à l'action de températures aussi basses?

Parlons d''abord de l'homme, celui des êtres vivants qui nous intéresse le plus. L'homme appartient à la catégorie des animaux à sang chaud, qui ne peuvent vivre qu'à la condition de maintenir leur température intérieure à un niveau sensiblement constant et relativement élevé. Pour le corps humain, cette température est, dans la profondeur des organes, d'environ 37°.8. C'est en nous-mêmes que nous trouvons la source de la chaleur qui nous permet de maintenir notre température corporelle à un degré aussi élevé; cette source de chaleur n'est autre que la combustion incessante de nos tissus au contact de l'oxygène que nous tirons de l'air. Mais, entre notre corps et le milieu qui l'entoure, il se fait un échange continuel de chaleur par voie de rayonnement; pour que notre température corporelle se maintienne toujours au même niveau, il faut donc que la production et la déperdition de chaleur soient dans un équilibre constant. Comment fait l'homme condamné à vivre dans une atmosphère à température très-basse, pour réaliser cet équilibre?

Tout d'abord il cherche instinctivement à réduire à son minimum la déperdition de chaleur qui s'opère par voie de ryonnement. C'est pourquoi les Esquimaux s'abritent dans des réduits creusés sous la neige, qui communiquent avec le dehors par des couloirs étroits et détournés; l'air circule difficilement dans ces bouges où s'entassent de nombreux individus qui représentent autant de fourneaux vivants. Aussi, d'après les récits des voyageurs, la température dans ces réduits s'élève jusqu'à 28° et 30°. C'est également pour atténuer les effets du rayonnement que les animaux à sang chaud qui vivent dans les régions arctiques sont pourvus de fourrures si épaisses et si touffues. Ces fourrures naturelles sont remplacées dans une certaine mesure chez les Esquimaux et les Lapons, par une épaisse couche de graisse mauvaise conductrice de la chaleur qui s'accumule au-dessous de la peau.

Mais c'est surtout en augmentant dans des proportions considérables la production de chaleur qui s'effectue dans ses tissus que l'habitant des régions circumpolaires lutte avantageusement contre les effets du froid excessif. On sait que l'huile et que les graisses, en général, constituent, pour notre organisme, le meilleur des combustibles, celui qui, brûlé dans l'intimité de nos organes, dégage la plus grande somme de chaleur animale.

Eh bien, les Esquimaux et les Lapons font de l'huile et des graisses de poissons une consommation effrayante. Grâce à ce genre de nourriture, la calorification est chez eux portée à son maximum. L'exercice musculaire agit dans le même sens : il faut dire même qu'un individu placé daus une atmosphère à température très-basse ne résistera qu'à la condition d'employer une certaine somme d'énergie musculaire.

« A quoi bon, dit le capitaine Larry, en parlant de ceux qui manquent de l'énergie nécessaire pour résister à l'engourdissement produit par le froid, à quoi bon donner des vêtements à celui qui, par lui-même, est incapable de produire de la chaleur? Ce serait prétendre échauffer un morceau de glace en l'enveloppant d'une couverture. C'est ce qui explique pourquoi, durant la désastreuse retraite de Russie, nos soldats, épuisés par les privations et en proie à une démoralisation profonde, succombaient en masse par des températures qui descendaient rarement au-dessous de 20°, tandis que les équipages des navigateurs Ross, Parry et Scoresby ont pu supporter, sans grande peine, un froid de 40 à 50°, placés qu'ils étaient dans de meilleures conditions hygiéniques et morales.

Faisons remarquer que la déperdition de chaleur occasionnée par le rayonnement se :rouve accrue par l'agitation de l'atmosphère, car chaque couche d'air qui vient en contact avec la surface du corps, emporte une nouvelle quantité de chaleur. Tous les explorateurs qui se sont aventurés dans les régions arctiques ont signalé cette influence fâcheuse de l'agitation de l'air. Ainsi, dans la relation que le chirurgien Fischer nous a donnée de l'expédition du capitaine Parry au pôle nord, il est dit que les matelots trouvaient le froid plus insupportable, par une température extérieure de 6°, coïncidant avec une brise, que dans un air calme à la température de 17°.7. Fischer assure que lui-même était moins incommodé par un froid de 46°, l'air étant calme, que par un temps agité avec une température de 17°. On sait, d'ailleurs, que les accidents de congélation se produisent plus volontiers lorsque les parties du corps les plus exposées à un froid intense seront impressionnées subitement par un courant d'air.

Quand à l'abaissement de température nécessaire pour entrainer la suspension de la vie chez un animal à sang chaud, on a calculé qu'il est au plus de 18 à 20°. Chez l'homme, la limite inférieure de la température interne conciliable avec le maintien de la vie est de 19°. Jusqu'ici, les plus basses températures relevées chez l'homme en vie ne descendent pas au-dessous de 24°.

Les animaux à sang froid, c'est-à-dire à température variable, opposent une résistance bien autrement grande à l'action des basses températures. Il en est qui peuvent subir une véritable congélation sans pour cela cesser de vivre. Gaimard raconte que, lors d'une expédition en Islande qu'il entreprit durant l'hiver de 1828-1829, il lui arriva de congeler des crapauds, au point que les membres des batraciens étaient devenus raides et cassants comme du bois.

Et pourtant les animaux revenaient à la vie après quelques minutes d'immersion dans de l'eau légèrement chauffée, pourvu toutefois que la congélation ne fût pas trop rapide à s'effectuer. D'autres expérimentateurs ont soumis à la congélation des têtards et des grenouilles, et ont pu les rappeler à la vie à condition de les faire dégeler à l'air et non dans l'eau. On raconte encore qu'en Russie et dans le nord de l'Amérique septentrionale on transporte au loin des poissons congelés devenus raides comme des bâtons et qu'on plonge ensuite dans de l'eau un peu au-dessous de zéro pour leur rendre leur animation première. On a vu des insectes revenir à la vie après avoir été refroidis à 20° au-dessous de zéro. M. Bonnafous a soumis des œufs de vers à soie à l'action d'un froid de 25°, et il a constaté que les œufs placés ensuite dans des conditions normales de température n'étaient pas retardés de leur éclosion.

En somme, les températures les plus basses n'ont d'autre action sur les animaux des espèces inférieures que de suspendre momentanément la vie sans l'anéantir d'une façon définitive.

Cette action du froid s'exerce même sur les microbes, sur les organes visibles seulement à l'aide du microscope; c'est à ce titre que le froid est un agent de conservation.

Nous avons vu, en parlant des fermentations, que la putréfaction n'est que le résultat d'une multiplication de certains micro-organismes qui, se jetant sur les tissus organisés frappés de mort, s'en nourrissen, pour s'accroître et se reproduire en masses innombrables. Le froid intense, en suspendant la vie chez les micro-organismes, arrête du même coup la putréfaction. On s'explique aussi comment des animaux antédiluviens, charriés presque dans les mers polaires lors de ce grand bouleversement terrestre pendant de longs siècles que nous appelons le déluge, ont pu se conserver dans un état qui les rend parfaitement reconnaissables, grâce au froid perpétuel qui règne dans les régions arctiques.

Il faut dire pourtant que l'illustre physiologiste F. A. Pouchet, dans un Mémoire adressé à l'Académie des sciences en 1865, a soumis à une critique sévère ces récits étonnants d'animaux ayant subi des abaissements de température assez intense pour produire une véritable congélation. Suivant Pouchet, ces récits sont empreints de beaucoup d'exagération : ceux qui les ont rapportés ont eu, suivant lui, le tort de ne pas tenir compte de la température intérieure des animaux placés dans un milieu très-froid. Il prétend, quant à lui, que tout animal dont le sang a été solidifié est mort pour toujours.

Il n'en est pas moins vrai que des hommes de première valeur, tels que Geoffroy-Saint-Hilaire, Milne-Edwards, Gavarret, soutiennent que chez certains animaux le froid peut ne produire qu'une suspension momentanée de la vie des organes.

Entre ces deux extrêmes, représentés d'un côté par les animaux à sang chaud qui, sous l'action d'un froid intense, luttent par tous les moyens pour maintenir leur température au même niveau ; de l'autre par les animaux d'une organisation très-inférieure qui résistent à l'action des températures les plus basses, se placent les hibernants. Ceux-ci également se mettent en équilibre de température avec le milieu extérieur, et, lorsque la température ambiante descend pendant la saison froide au-dessous d'un certain niveau, l'animal demeure plongé pendant des mois entiers dans un engourdissement profond.

Ce sommeil hibernal n'est, suivant la définition de Gavarret, que la traduction de l'impuissance où se trouve l'animal de porter l'absorption de l'oxygène et la production de la chaleur à un degré assez élevé pour rendre sa température indépendante de celle de l'atmosphère. Mais, pendant l'hibernation, la vie de l'animal n'est pas suspendue, comme on pourrait le croire, elle est simplement réduite à son minimum d'activité. La respiration et la circulation continuent de s'exécuter, mais avec une faiblesse extrême ; la nutrition elle-même se poursuit et, comme l'animal engourdi ne digère plus d'aliments, il se nourrit aux dépens de sa propre substance et maigrit.

Bref, il n'y a pas suspension des fonctions, il y a ralentissement. Encore faut-il que la température de l'animal ne s'abaisse pas au-dessous d'une certaine limite, inconciliable avec la persistance des phénomènes de nutrition intime ; sans quoi, le sommeil hibernal fait place à la léthargie qui n'est que la préface de la mort.

Que penser d'après cela des théories fantaisistes de Hunter, qui avait entrevu la possibilité de prolonger indéfiniment la vie de l'homme incapable de résister à un abaissement de 20 degrés de sa température interne, en suspendant la vie dans ses organes d'une façon intermittente, à l'aide de la congélation? (*Le Globe*).

---

## Inauguration du laboratoire de chimie de Genève.

Le 22 octobre, une nombreuse assistance composée des autorités génevoises, des professeurs de l'Université, de la plupart des notabilités scientifiques et des étudiants de la Faculté des sciences, inaugurait, sous la présidence de M. Carteret, un magnifique bâtiment destiné à l'enseignement de la chimie.

A la suite des discours prononcés à cette occasion par M. M. Carteret, président du département de l'Instruction publique, Marc Monnier, recteur de l'Université, et D. Monnier, le professeur de chimie analytique, les invités ont parcouru les différentes parties de l'Ecole et exprimé leur satisfaction sur les installations très-complètes qu'elle renferme.

La fête s'est terminée par une collation dans laquelle plusieurs membres ont pris la parole.

Nos lecteurs trouveront dans l'article suivant, dû à la plume de M. Raoul Pictet, une description intéressante du nouveau laboratoire de Genève.

UNE VISITE A L'ÉCOLE DE CHIMIE.

Presque tous les habitants de Genève connaissent maintenant, au moins par son architecture extérieure, la nouvelle Ecole de chimie dont l'inauguration officielle a été récemment célébrée. Mais une façade, quel que puisse être du reste son mérite, et bien qu'elle soit dominée par une haute cheminée en forme de minaret, ne donne qu'une idée bien vague au passant de ce que peut être l'aménagement intérieur, la disposition des salles, la destination qu'on leur attribue et le plan général qui a guidé l'architecte dans l'exécution de cet important et beau travail.

Nous voulons aujourd'hui conduire le lecteur dans ce sanctuaire de la science et lui montrer quelles sont les ressources immenses que l'Etat de Genève met à la disposition de la jeunesse laborieuse, quels sont les puissants moyens d'action de l'instruction supérieure, en insistant spécialement sur les innovations caractéristiques qui ont été introduites dans ce somptueux monument.

En arrivant à l'Ecole de chimie, on croit entrer dans un palais. Un grand escalier d'honneur vous conduit dans le spacieux vestibule de l'entresol; mais si nous voulons ne pas nous égarer et emporter une idée d'ensemble de l'établissement, nous commencerons par les sous-sol de l'édifice pour finir notre excursion par les combles.

Nous voici dans la partie centrale du sous-sol où l'on parvient sans peine, grâce à des corridors et à des escaliers très-bien disposés. Nous voyons une grande chaudière construite à Winterthour par les frères Sulzer. Elle est destinée à plusieurs fonctions importantes : c'est cette chaudière qui envoie la vapeur et l'eau chaude dans tout l'édifice, de la cave au grenier, elle alimente tous les calorifères des salles, elle donne la force motrice au grand ventilateur que l'on a placé à la base de la cheminée d'appel. Cette chaudière est emprisonnée dans un massif de maçonnerie. A côté d'elle et dans le même massif on en a placé une seconde plus petite, disposée pour le service d'été.

Dans la salle des *générateurs* se trouve également la machine électro-magnétique du système Gramme actionnée par un moteur hydraulique de la force de quatre chevaux. Cet appareil, construit dans les ateliers de la *Société genevoise* d'instruments de physique, communique le courant électrique dans tous les locaux et laboratoires où ses effets pourront être utilisés.

Au-dessus de cette salle des machines, qui forme une espèce de cave, se trouvent les sous-sol qui s'étendent sur la surface totale de l'édifice.

Une partie des nombreuses salles qui les composent est affectée à M. le professeur Grabe pour l'enseignement de la chimie technique et les recherches touchant aux applications industrielles; l'autre partie est affectée au service de M. le professeur D. Monnier, pour la chimie biologique. Les sous-sol étant, par leur position même, moins bien partagés que le rez-de-chaussée et le premier étage, on s'est borné à meubler un laboratoire de chimie technique et la salle consacrée aux vivisections et aux expériences pratiques de toxicologie.

A cet effet, des cages grillées surmontent de larges bassins de pierre de taille où l'on héberger quelques centaines de grenouilles. Pauvres animaux, pour servir à soulager l'humanité souffrante, il vous faut oublier la rive fleurie des étangs où vous avez chanté les douceurs des nuits d'été !

Nous remontons au rez-de-chaussée. Toute l'aile de gauche est affectée à l'enseignement de M. Graebe, à la chimie générale.

Nous entrons d'abord dans l'élégant cabinet du professeur, contigu à son laboratoire personnel.

Une vaste salle de chimie organique débouche par deux portes sur le même palier, elle peut contenir 16 étudiants qui travaillent sous la direction particulière de M. Graebe et de M. le Dr Knecht, assistant du professeur, spécialement attaché aux recherches de la chimie organique.

Avant de passer aux autres pièces, il nous faut indiquer ce qui caractérise les perfectionnements raffinés que l'on a apportés au mobilier de ces installations. Tout le monde sait que, dans les études de chimie, on est obligé de se servir de substances dont l'odeur n'est point recherchée, dont l'influence est même souvent délétère et dangereuse. Un système spécial de *chapelles* vitrées, en communication continue avec la grande cheminée centrale, met les étudiants à l'abri de tous les inconvénients provenant de ce fait. Une chambre spécialement destinée à l'emploi nécessaire et fréquent de l'hydrogène sulfuré est toute agencée dans ce but. Elle ouvre sur le vestibule principal.

Pour les distillations des substances liquides, il faut de la chaleur. Les étudiants la

trouvent à leur disposition à chaque table, sous trois formes : eau chaude, vapeur, gaz et brûleurs. Trois robinets obéissent au commandement et permettent de communiquer en peu d'instants une haute température aux corps sur lesquels on opère.

Les brûleurs à gaz, dits *becs Bunsen*, ont tous été construits chez MM. Thury et Ami, à Genève.

Dans une foule de cas, on est appelé à opérer des distillations sous un vide partiel afin d'éviter les décompositions chimiques de certaines substances sous l'influence de hautes températures. On a donné également une large satisfaction à ce besoin nouveau des recherches chimiques, et cette innovation constitue un des progrès les plus importants dans le mobilier des laboratoires. A chaque table on a placé une trompe hydraulique en communication directe avec la canalisation de la ville.

L'eau pénètre dans un appareil en verre à trois tubulures appelé trompe Bunsen; en s'écoulant par l'orifice inférieur, elle entraîne l'air, qui est aspiré vivement par l'ouverture supérieure. Il suffit de faire communiquer cet orifice avec le récipient en expérience pour opérer un vide presque parfait. Un manomètre renseigne constamment sur la valeur de la pression des gaz dans l'appareil.

Les trompes sont toutes disposées au milieu des tables, de sorte que les deux étudiants qui l'occupent peuvent s'en servir sans la moindre difficulté.

Les exigences de certaines recherches ont également conduit les chimistes à opérer sur des substances en vases clos dits *autoclaves*. Ces appareils sont souvent réduits à leur plus simple expression, c'est-à-dire consistent en un tube de verre épais scellé aux deux bouts à la lampe. Les explosions sont donc à redouter, et malheureusement combien de chimistes ont perdu la vue, ont été défigurés à la suite d'explosions amenées par ces expériences dangereuses ! La sécurité des élèves a éveillé la sollicitude des professeurs. On a disposé des chambres spéciales pour ces manipulations. De forts étuis d'acier sont destinés à recevoir les tubes de verre et à éviter toutes les conséquences fâcheuses d'une explosion, si elle venait à se produire. Un système spécial de *fourneaux blindés* reçoit ces manchons protecteurs et leur contenu.

Les températures élevées s'obtiennent par des brûleurs à gaz réglés par un appareil des plus ingénieux : il modère de lui-même la quantité de gaz qui brûle. Si la température dépasse celle que l'on veut maintenir, le régulateur ferme automatiquement le robinet d'arrivée; si au contraire elle s'abaisse, ce régulateur agit en sens inverse et augmente la source de chaleur en augmentant la valeur du gaz qui s'écoule.

Cette innovation sera surtout bien accueillie des parents et des amis des étudiants, car les craintes que ces recherches leur inspirent ne sont souvent, hélas! que trop motivées.

Signalons encore la chambre des *étuves*. C'est une salle connexe à celle des laboratoires; elle est tapissée d'une grande armoire, qui occupe toutes les parois à hauteur d'homme. Cette armoire est toute criblée de *cavettes* rectangulaires placées à côté les unes des autres et variant de taille suivant les besoins. On y enferme les produits chimiques sur lesquels on veut laisser agir, durant quelques heures, les températures voisines de 100 degrés.

Entre les parois métalliques de ces cavettes, on peut faire circuler un courant de vapeur d'eau, qui maintient l'intérieur de ces cavités à une température voisine de celle de l'eau bouillante. Les portes peuvent fermer hermétiquement ou laisser, au contraire, passage aux gaz, suivant les besoins. Des égouts en porcelaine sont établis à chaque table, ainsi que des robinets d'eau froide. Tout cet ensemble permet donc un lavage facile et dispense des transports et des pertes de temps qui sont ordinairement la conséquence forcée d'un agencement moins parfait. A ces laboratoires, sont annexées des salles de balances de précision, dont le nombre est proportionnel à celui des étudiants.

Terminons ces détails en mentionnant la possibilité de se servir partout du courant électrique produit par la machine magnéto-électrique.

Cet aperçu, qui laisse dans l'ombre une foule de dispositions heureuses et de facilités nouvelles, est suffisant, cependant, pour montrer l'importance des améliorations introduites dans les laboratoires, surtout quand on les compare à ce qu'ils étaient autrefois.

Tout l'ensemble de ce que nous venons de décrire se retrouve annexé à tous les laboratoires de l'École, et ils sont nombreux.

Nous avons parlé des salles affectées au service de M. Graebe; nous retrouvons les mêmes dispositions dans les locaux occupés par M. D. Monnier. La vaste salle du laboratoire de *chimie analytique*, la plus grande de toutes, est disposée pour recevoir 48 étudiants, qui travaillent sous la direction de M. le professeur Monnier et de MM. Bungener et Walter, assistants.

Cette salle est d'un aspect imposant, et le coup d'œil se perd au milieu de ces grandes tables, toutes chargées de flacons à réactifs, de récipients, d'éprouvettes, de bocaux; les pupitres sont surmontés de candélabres munis d'abat-jour, qui permettent un éclairage *à giorno* et facilitent les travaux du soir.

Un cabinet de *spectroscopie* est attenant à cette belle salle d'analyse, ainsi qu'un atelier de photographie muni de tous ses accessoires, chambre noire, vitrage, etc.

Une galerie en plein air, couverte, permet toute une catégorie d'expériences, difficiles à faire dans une chambre fermée, pour des raisons spéciales : le fort dégagement de gaz délétères, etc., etc.

Deux chambres sont consacrées à la *microchimie*, c'est-à-dire à l'emploi du microscope dans l'étude de la chimie, et l'autre à l'étude et à l'analyse des gaz.

Tous les instruments et les matières premières qui servent à ces branches d'études sont installés dans les salles du premier étage, près des deux amphithéâtres qui prennent leur entrée sur le palier de l'escalier principal. A gauche, en montant, on trouve l'amphithéâtre de *chimie générale*, affecté au cours de M. Graebe; à droite, est celui de la *chimie spéciale*, réservé à l'enseignement de M. D. Monnier.

Le premier de ces deux amphithéâtres est le plus vaste; il peut contenir 150 étudiants.

Les bancs s'élèvent par étage, ce qui permet à tous les auditeurs de voir et d'entendre avec la plus grande facilité toutes les expériences et les explications du professeur. La grande table du cours est meublée avec tout le confort que nous avons signalé.

Une vaste chapelle vitrée met en communication l'amphithéâtre avec le laboratoire de M. Michaud, préparateur du cours.

Les expériences se préparent ainsi sans aucun inconvénient, sans bruit, et au moment même où le professeur en a besoin. Derrière le laboratoire de M. Michaud se trouvent les vitrines des instruments, installées dans un local très-bien éclairé par de larges fenêtres.

Du côté de M. D. Monnier, nous voyons un amphithéâtre placé symétriquement par rapport à celui de M. Graebe, mais plus petit, pouvant seulement recevoir 60 élèves. On y enseignera la chimie toxicologique, biologique et analytique.

Derrière cet amphithéâtre se trouvent les salles des préparateurs et les collections des instruments et des produits chimiques. La grande chapelle vitrée qui sépare ces salles de l'amphithéâtre sera mise à profit spécialement dans les expériences de projections électriques. Les appareils seront dans le laboratoire du préparateur et les images lumineuses viendront se peindre sur une toile transparente, qui remplacera la planche noire dans ces occasions.

Des chambres destinées à la demeure des assistants et du concierge du bâtiment sont réservées au premier et au second étage.

Dans les combles, on a disposé une grande galerie en planches, fermée de toutes parts et goudronnée; elle établit la communication de toutes les salles de l'édifice avec la cheminée principale. Toutes les bouches viennent ouvrir dans cette immense tubulure, qui contient le ventilateur mû par un câble sans fin commandé par la machine à vapeur. Le courant d'air est si énergique, que le service de tous les locaux est absolument assuré et qu'on ne risque aucun accident.

Les grands lustres des deux amphithéâtres sont tous les deux mobiles; les dispositions les plus pratiques ont été prises dans le faîte de l'édifice, pour donner au service de l'éclairage toutes les facilités possibles.

Telles sont les ressources assurées à l'École de chimie; elles sont considérables et s'adressent à toutes les branches de cette science si utile.

Nous n'avons fait qu'une *simple visite* à cet important établissement, construit par MM. les architectes Bourrit et Simler; il nous faudrait bien des pages si nous voulions entrer dans plus de détails.

Nous n'avons eu comme but que de signaler les améliorations incontestables qui ont été apportées dans les installations actuelles, améliorations qui établissent un singulier contraste entre les anciens locaux de la Grand'Rue et le palais du boulevard Helvétique.

Nous souhaitons vivement, en terminant cette description sommaire, que les fruits récoltés dans l'avenir, résultat direct de cette splendide installation, soient à la hauteur des efforts faits par le pays, qui s'est montré si libéral et si généreux pour l'instruction supérieure.

R. P.

---

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

2904 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

**458e Livraison.** **FÉVRIER** **Année 1880**

## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1880.

## SOMMAIRE

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 15 décembre**. — Sur quelques applications des fonctions elliptiques; par M. Hermite.

— Recherches sur la substance désignée sous le nom d'hydrure de cuivre; par M. Berthelot. — Cette substance, découverte par M. Wurtz, est un composé amorphe qui se précipite lorsqu'on fait agir l'acide hypochloreux sur le sulfate de cuivre. Ce corps dégage de l'hydrogène quand on le traite par l'acide chlorhydrique concentré ou qu'on le chauffe avec de l'eau; le volume de l'hydrogène étant à peu près double dans le premier cas, où l'acide est décomposé : réaction singulière, d'après les idées d'alors, dit M. Berthelot.

Sans discuter des propriétés placées en dehors de la sphère des vérités d'observation, l'auteur s'est proposé de chercher si les réactions observées ne seraient pas susceptibles d'être prévues et expliquées par les principes ordinaires de la mécanique chimique, ce qui dispenserait de toute autre explication.

M. Berthelot a donc procédé à la préparation d'un hydrure de cuivre pur et il n'a pu y réussir.

Les analyses qu'il a faites de son produit montrent que la substance amorphe qui se précipite dans la réaction de l'acide hypophosphoreux sur le sulfate de cuivre n'est pas un véritable hydrure. Dissemblable par ses propriétés de tous les hydrures réellement connus, elle renferme de l'eau constitutionnelle, de l'oxygène et du phosphore en dose considérable. C'est une substance complexe, une sorte d'hydroxyle phosphaté de cuivre, formé peut-être par le mélange de plusieurs composés.

— Sur le froid du mois de décembre et son influence sur la température du sol couvert de neige; par MM. Edm. Becquerel et Henri Bdcquerel. — « Le 26 novembre a commencé une série non interrompue de gelées jusqu'au 3 décembre, où la température dans l'air a dépassé — 11 degrés; pendant huit jours, le froid a augmenté progressivement et un peu de neige fine a recouvert la terre les trois derniers jours. Le 3 décembre, la neige est tombée abondamment, ainsi que pendant la nuit et le jour suivants, et une couche de 0m.25 environ a couvert les deux sols dans lesquels se faisaient les observations. Le 6 décembre, il y a eu une légère élévation dans la température de l'air, mais le froid a repris le même jour, et le 10 décembre, au matin, on a observé — 20°.2 au thermométrographe, et à 6 heures du matin — 20°.75 au thermomètre placé au nord. A partir de ce jour, la température s'est élevée généralement, mais avec des variations dans les maxima et les minima, et la couche de neige a un peu diminué d'épaisseur par son tassement et son évaporation; le 15, au matin, elle n'est plus que de 0m.19.

Sous le sol gazonné, avant la chute de la neige comme après la chute de celle-ci, à toutes les profondeurs, à partir de 0m.05, la température a été constamment au-dessus de 0 degré. Néanmoins, la température, qui était à cette profondeur de + 3°.58, le 26 novembre, est arrivée à + 0°.18, le 14 décembre, en s'abaissant graduellement, mais étant encore un peu supérieure à 0 degré. Le gazon a donc formé à la partie supérieure de la terre végétale une espèce de feutre qui a préservé de la gelée les parties inférieures, même lorsque la neige, quand elle a commencé à tomber, avait une température inférieure à 0 degré.

Sous le sol dénudé, à 0m.05 de profondeur, le lendemain du jour où la gelée a commencé dans l'air, c'est-à-dire le 27 novembre, la température est descendue au-dessous de 0 degré. A cette profondeur, un premier minimum de — 2°.65 a été observé le 29, à 6 heures du matin, puis la température a remonté les jours suivants, en atteignant 0 degré, le 30, à 3 heures du soir, quand la neige fine est tombée sur le sol. A partir de cet instant jusqu'au 3 décembre, au matin, la température s'est abaissée de nouveau et un minimum de — 3°.17 a été observé avant la chute de l'épaisse couche de neige. C'est la

température la plus basse qui ait été observée à cette profondeur pendant cette période de froid. A partir de ce jour, malgré l'abaissement graduel de la température de l'air, qui, d'abord de — 11 degrés, le 3 décembre, a dépassé — 20 degrés, le 10 décembre; la température à $0^m.05$ sous le sol dénudé et couvert de neige s'est relevée et a varié de — 0°.8 à — 1°.4, en présentant un léger réchauffement le 7 décembre, le lendemain du jour où une amélioration dans la température de l'air s'était manifestée. L'épaisse couche de neige qui couvrait le sol, bien qu'agissant comme écran, n'empêchait donc pas les variations de température de se faire sentir sur le sol, ainsi qu'à une certaine profondeur.

Ces résultats sont à très-peu près semblables à ceux qui se déduisent des observations faites par Flaugergues, en Provence, à la fin du siècle dernier; ils montrent en outre que la neige seule ne préserve pas de la gelée les corps qu'elle recouvre; elle agit bien comme écran en empêchant le rayonnement du sol et en donnant de l'eau à 0 degré qui peut s'infiltrer dans la terre, mais encore, au-dessous de 0 degré, elle subit comme les autres corps, par conductibilité propre, les variations de température, et peut les transmettre au sol, en les atténuant cependant beaucoup en raison de son épaisseur. Mais, s'il existe sous la neige, à la partie supérieure du sol, des corps organisés, de la paille ou simplement les radicelles d'un gazon suffisamment épais couvrant la terre végétale, la mauvaise conductibilité de ces matières suffit pour arrêter la propagation de la gelée, et la préservation des corps organisés sous le sol végétal peut être alors complète.

Les observations précédentes confirment également celles qui ont été faites en 1871, par MM. Becquerel père et Edm. Becquerel, au Muséum, dans le même endroit, avec les mêmes instruments et presque à pareil jour, sous l'influence d'un même abaissement de température. En 1871, le minimum — 20°.7, dans l'air, a été observé au Muséum, le matin du 9 décembre, et cette année, le 10 décembre, il y a eu — 20°.75. A cette époque, comme maintenant, sous le sol dénudé seul, la température s'est abaissée au-dessous de 0 degré; mais la gelée a duré moins longtemps, et la couche de neige qui couvrait le sol n'avait que $0^m.08$ d'épaisseur. »

— M. Pasteur présente les observations suivantes :

« Au sujet de l'action du froid, je prie l'Académie de me permettre de lui annoncer deux résultats d'expériences, l'un relatif à la bactéridie *charbonneuse*, l'autre à l'organisme qui produit l'affection dite *choléra des poules*. Ces deux parasites microscopiques peuvent supporter l'un et l'autre, sans perdre leur faculté de multiplication par les cultures, non plus que leur virulence propre, une température de 40 degrés au-dessous de zéro. Ces expériences, qui seront étendues à des froids plus intenses, font partie d'un travail sur l'étiologie du charbon, travail que je présenterai ultérieurement à l'Académie, en mon nom et au nom de MM. Chamberland et Roux. »

— Sur les variations de la verticale; par M. A. d'Abbadie.

— Craniologie des races australiennes; par MM. de Quatrefages et Hamy.

— Observations fournies par un voyage dans l'Amérique équatoriale; par M. J. Crévaux. — « Je compte présenter prochainement à l'Académie une Note sur le curare, que j'ai vu fabriquer dans la Guyane et dans sept tribus des affluents de la haute Amazone. Je rapporte plus de 3 kilogrammes de ce poison préparé, toutes les plantes qui servent à sa fabrication, et une grande quantité d'écorce du bois et de la racine.

Les Indiens font le curare avec un grand nombre d'écorces et de feuilles, qui, pour la plupart, sont inutiles. La plante véritablement active, dans la Guyane, est un strychnos nouveau. Celle de la haute Amazone est le *Strychnos Castelneæ*. En employant l'écorce de la tige de ce dernier, j'ai fait, au Collége de France, un curare dix fois plus actif que celui des Indiens. L'extrait aqueux de l'écorce de la racine du strychnos de la Guyane est moins actif que celui de l'Iça et du Yapura.

Il a déjà été possible d'obtenir, au moyen de l'écorce du *Strychnos castelneæ*, des *cristaux* qui ont les effets du curare. Bientôt, sans doute, il en sera du curare et de son principe actif, la curarine, comme du quinquina et de la quinine. »

— Nouvel aéroplane mû par une machine à air comprimé; détermination expérimentale du travail nécessaire pour faire voler ces appareils. Note de M. V. Tatin.

— Réponse à M. Balbiani, au sujet de la présence de l'œuf d'hiver du phylloxera dans le sol; par M. Boiteau.

— Une tête de jacquez, greffée sur une vigne française, à Campuget. Note de M. P. de Laffitte.

— M. L. Palmieri adresse une nouvelle lettre concernant l'emploi qui peut être fait de son diagomètre, pour reconnaître la nature et la pureté des huiles.

— M. E. Bertin prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de géographie et navigation.

— Sur une classe de fonctions qui se rattachent aux fonctions de M. Heine; par M. Appell.

— Sur la mesure de l'intensité des raies d'absorption et des raies obscures du spectre solaire. Note de M. Gouy, présentée par M. Desains.

— Sur un curare des muscles lisses. Note de MM. Couty et de Lacerda, présentée par M. Vulpian. — Nous voulons indiquer dans cette quatrième communication deux séries de faits qui nous semblent établir l'existence d'un curare dont l'action se borne aux muscles lisses et qui tue l'animal, non plus comme un vrai curare, par l'arrêt de la respiration, mais par la chute de la tension artérielle et par la cessation consécutive de la circulation. Il suffit de soumettre assez longtemps à l'ébullition les solutions de curare pour annuler complétement son action sur les muscles striés et conserver seulement sa force sur les muscles lisses.

Il est donc possible de dissocier dans le curare des Indiens les deux actions sur les muscles lisses et sur les muscles striés, et l'on est même amené à les attribuer à deux substances différentes; il devient facile aussi de comprendre les différences d'activité des divers curares, puisque l'action sur les muscles striés varie avec le mode de préparation ou avec l'espèce, l'échantillon de strychnos qui aura été utilisé. Les modifications des muscles lisses correspondent, au contraire, à des doses moins variables, et comme elles sont seules entièrement constantes pour tous les produits d'écorce de strychnos que nous avons étudiés, elles devraient être regardées comme caractéristiques; le curare des muscles lisses serait donc le véritable curare, seul stable et constant, auquel se surajouterait, sous certaines conditions, une substance agissant sur le muscle strié.

— Altérations des nerfs cutanés, dans un cas de vitiligo. Note de MM. H. Leloir et Chabrier, présentée par M. Vulpian.

— Recherches sur les nerfs vaso-dilatateurs contenus dans divers rameaux de la cinquième paire. Note de MM. F. Jolyet et M. Laffont, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur la composition chimique des os dans l'arthropathie des ataxiques; par M. P. Regnard. — « Si l'on compare les résultats obtenus dans l'analyse de l'os d'un ataxique avec ceux qui sont fournis par un os normal, on verra de suite combien l'os de l'ataxique est différent.

Le premier fait qui nous frappera, c'est l'abondance de la graisse, 37 pour 100; l'os normal, privé de sa graisse, en contient fort peu. Puis, la diminution énorme du phosphate de chaux, 11 au lieu de 48 pour 100. L'osséine, les carbonates et les chlorures demeurent normaux.

Il y a donc plus que de l'arthrite sèche dans le cas des ataxiques. Il existe une véritable lésion trophique des os, une dégénérescence graisseuse avec disparition de la matière minérale.

L'arthropathie ataxique est donc très-comparable à l'ostéomalacie ou à la stéatose osseuse de Jones, maladies dans lesquelles on rencontre jusqu'à 29 pour 100 de graisse, tandis que les phosphates sont tombés à 12 et même 7 pour 100. »

— Recherches sur le mode de formation de la fissure spinale. Note de M. C. Dareste, présentée par M. de Quatrefages.

— Sur une nouvelle forme du ver vésiculaire, trouvée chez une gerboise. Note de M. Mégnin, présentée par M. Robin.

— Nouvelles remarques sur les *Orthonectida*; par M. Alfred Giard.

— Sur la reproduction des algues marines (*Bryopsis*); par M. Max. Cornu.

— De l'influence des forêts sur les courants pluvieux qui les traversent, et de l'affinité des pins pour les vapeurs. Note de M. Fautrat, présentée par M. Hervé-Mangon.

— Sur un givre très-intense observé à Angers, les 12 et 13 décembre 1879; par M. C. Decharme. — Depuis le 4 décembre, jour du verglas que j'ai eu l'honneur de signaler à l'Académie, rien de particulier ne s'était produit dans l'atmosphère, à Angers, sinon un abaissement considérable de température (— 14°.5, le 10 décembre) et une grande pression barométrique, qui atteignit 778$^{mm}$.2; le dégel incomplet du 6 a laissé beaucoup d'arbres et d'arbustes pliés sous le poids de la glace diaphane qui les recouvre depuis cette époque.

Le 12 de ce mois, par une température de — 8°.8 à — 6°.4, une pression de 779 millimètres et un vent d'est extrêmement faible, il se manifesta dès le matin, sur les brindilles des arbustes d'abord, puis sur les feuilles, les branches et généralement sur tous les objets exposés à l'air, un dépôt de givre qui alla en croissant jusqu'au lendemain matin. Ce givre ou plutôt cette gelée blanche offrait cette particularité, que les longues et nombreuses aiguilles de glace opaque qui le constituaient étaient placées toutes d'un même côté des branches, feuilles, brindilles, côté opposé à la direction du vent. Les houppes épaisses, sorte de plumets que formaient ces aiguilles entrelacées, avaient fort peu d'adhérence entre elles. Dès qu'on secouait un peu leur support, elles se détachaient immédiatement et tombaient toutes ensemble. »

**Séance du 22 décembre.** — M. Faye présente à l'Académie le *Cours d'astronomie nautique*, qu'il vient de publier chez M. Gauthier-Villars.

— Réponse aux remarques de M. H. Sainte-Claire Deville sur la température de décomposition des vapeurs; par M. Ad. Wurtz. — « Dans une Note présentée à l'Académie (séance du 17 novembre 1879), M. H. Sainte-Claire Deville a soulevé de nouveau la discussion sur la vapeur de l'hydrate de chloral, discussion que je croyais épuisée. Avant de répondre aux observations qu'il a présentées, j'ai voulu répéter les expériences qui ont été critiquées par mon savant confrère.

Suit une longue dissertation sur chacune des objections faites par M. Deville et le détail de ses nouvelles observations qu'il termine ainsi :

Pour résumer cette interminable discussion, je dirai que la vapeur de chloral hydraté n'est pas une combinaison, mais un mélange :

1° Parce qu'elle se diffuse comme un mélange de vapeur d'eau et de chloral anhydre (E. Wiedemann et R. Schulze);

2° Parce que le chloral hydraté se résout à l'ébullition en vapeur d'eau et en chloral anhydre qu'on sépare à l'aide du chloroforme, comme l'ont fait MM. Engel et Moitessier, ou par la simple distillation fractionnée, comme l'a fait M. Naumann;

3° Parce que la vapeur de chloral hydraté se comporte vis-à-vis d'un sel hydraté ou anhydre (oxalate de potassium hydraté, oxalate de potassium anhydre) comme un mélange renfermant de la vapeur d'eau;

4° Parce que les deux vapeurs peuvent se rencontrer sans donner lieu au moindre dégagement de chaleur.

Il est probable que ces raisons ne paraîtront pas plausibles à mon éminent confrère; mais je n'écris pas pour le convaincre, et, en présence de ce qui semble être un parti pris, je ne le crois pas nécessaire. »

— Observations sur la Note de M. Berthelot, intitulée : *Recherches sur la substance désignée sous le nom d'hydrure de cuivre*; par M. A. Wurtz. — L'auteur ne nie pas l'impureté de son hydrure de cuivre, mais constate qu'elle avait été signalée avant M. Berthelot et que cela ne change rien à la formule qu'il a donnée.

— Sur un nouvel hydrure de silicium. Note de M. J. Ogier, présentée par M. Berthelot.

— Études comparatives sur la ptyaline et la diastase. — « *Conclusions.* Mes expériences

me paraissent expliquer les divergences d'opinion qui se sont produites entre les physiologistes. Les uns soutiennent que l'action de la salive est détruite par le suc gastrique ; les autres que la salive continue son action sur l'amidon dans l'estomac. En réalité, d'une part, la salive est paralysée par le suc gastrique *pur*; d'autre part, si on l'opère avec le suc gastrique *mixte*, qui ne contient que des acides organiques, la saccharification marche aussi bien que dans la bouche.

La ptyaline, comme la pancréatine, est donc un excellent réactif pour démontrer la différence qui existe entre le suc gastrique mixte et le suc gastrique pur. Celui-ci, nous l'avons établi dans un précédent Mémoire, doit son acidité à de l'acide chlorhydrique combiné, sans doute, à la leucine ; celui-là, à des acides organiques, probablement combinés aussi à des matières azotées.

La ptyaline et la diastase ne sont donc pas deux corps identiques au point de vue physiologique. En effet, la ptyaline saccharifie l'amidon dans le suc gastrique mixte, aussi bien que dans la bouche ; elle n'est paralysée qu'un instant dans le suc gastrique pur, et elle retrouve ensuite son action dans le suc gastrique mixte et dans le duodénum. La diastase ou maltine est détruite irrémissiblement dans les solutions chlorhydriques ou dans le suc gastrique pur, et après avoir passé dans le suc gastrique mixte, elle est profondément altérée, car, si elle dissout encore de l'amidon, elle ne le saccharifie plus. »

— M. E. Debrun soumet au jugement de l'Académie une Note sur un nouvel électromètre capillaire. — « Cet instrument est une modification de l'électromètre de M. Lipmann. L'auteur s'est proposé d'éviter l'emploi d'un microscope, en faisant en sorte que la surface du mercure dont on observe les déplacements se trouve dans un tube *cylindrique*, de un quart de millimètre de diamètre, de $0^{m}.15$ de long, et divisé en millimètres : ce tube fait un angle de 10 degrés avec l'horizon. D'après M. Debrun, le changement de niveau est de 75 millimètres environ pour une variation d'un volt, ce qui donne, avec un vernier, une sensibilité de $\frac{1}{750}$ de volt, au moins. Le tube est divisé expérimentalement en parties d'égale force électro-motrice. »

— Sur la détermination des éléments d'un mouvement vibratoire, mesure des périodes. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. A. Cornu.

— Recherches sur la nitrification. Note de MM. Th. Schloesing et A. Muntz. — « Dans cette partie de notre travail, nous nous proposons d'étudier les conditions qui influent sur la production des nitrates.

Comme toutes les réactions qui accompagnent le développement ou la vie d'êtres organisés, la nitrification s'effectue entre des limites de température déterminées. Au dessous de 5 degrés, elle est excessivement faible, sinon tout à fait nulle ; elle devient appréciable vers 12 degrés. En continuant à élever la température, on constate que les quantités de nitrate formé croissent rapidement. A 37 degrés, on a atteint le maximum d'action ; la formation de nitre est très-abondante et à cette température on peut étudier en quelques jours des phénomènes qui demandaient des mois ou même des années pour devenir appréciables. A partir de 37 degrés, il y a une diminution rapide ; à 45 degrés, il se forme moins de nitre qu'à 15 degrés. A 50 degrés, on en obtient de très-petites quantités. Au delà de 55 degrés, il n'y en a plus aucune trace. Toutes choses égales, d'ailleurs, on peut obtenir, en se plaçant dans des conditions convenables, dix fois plus de nitre à 37 degrés qu'à 14 degrés. La température est donc un facteur d'une grande importance dans la production des nitrates.

L'accès de l'oxygène est, comme on sait, une condition essentielle, qui se trouve, d'ailleurs, réalisée dans les nitrières naturelles. En effet, dans les terres saines, l'air circulant par les interstices et par les pores se trouve toujours en excès. Il n'en est pas de même dans les liquides où l'air, obligé de pénétrer par la surface libre, se diffuse lentement quand ces liquides sont en repos ; aussi, les autres conditions restant les mêmes, les proportions de nitre formé sont-elles en relation directe avec les étendues superficielles. Dans les liquides profonds, on peut activer, par un barbotage d'air, le fonctionnement de l'organisme.

On sait qu'un certain degré d'humidité est indispensable à la nitrification. Nous avons dit précédemment que la dessiccation à l'air avait généralement pour effet de tuer le ferment nitrique. Dans tous les cas, elle arrête absolument son action aussi longtemps qu'elle persiste. En ne parlant ici que des milieux solides, nous constatons que la nitrification est d'autant plus active que le degré d'humidité est plus grand, à la condition toutefois que la terre ne soit pas noyée et que l'air puisse circuler librement entre ses particules; mais, lorsque ce point est dépassé, la nitrification est ralentie ou même arrêtée complétement.

Une faible alcalinité des milieux est nécessaire à la production du nitre. Dans la nature, c'est généralement le carbonate ou plutôt le bicarbonate de chaux qui joue le rôle d'alcali. Les carbonates alcalins très-étendus produisent le même résultat; mais, lorsque leur degré de concentration dépasse deux ou trois millièmes, ils deviennent défavorables ou même arrêtent complétement l'action du ferment nitrique. Il en est de même du carbonate d'ammoniaque et de la chaux.

Ainsi s'explique l'absence de la formation du nitre dans les expériences bien connues de M. Boussingault sur le chaulage.

L'addition, aux milieux nourriciers, de petites quantités de sels neutres alcalins ou alcalino-terreux paraît sans influence. Les milieux dans lesquels existent déjà des nitrates sont, en général, le siége d'une nitrification plus active; cela tient, non à ces nitrates, mais à la levûre nitrique, toute développée et en plein fonctionnement, qui les accompagne; le nitre préexistant n'est que l'indice de la présence de ce ferment. Aussi, en ensemençant des milieux identiques, les uns exempts de nitrates, les autres additionnés de quantités variables de nitrates purs, ne voit-on, dans aucun cas, des différences sensibles dans la proportion de nitre formé.

On sait que la présence d'une matière organique est nécessaire; les substances carbonées les plus diverses, le sucre, la glycérine, l'alcool, l'acide tartrique, l'albumine, etc., peuvent fournir le carbone indispensable à cette réaction aussi bien que les débris organiques, ou l'humus du sol. Le rapport entre les quantités d'acide carbonique et d'acide nitrique qui se produisent simultanément est variable. Il nous reste à préciser le rôle de la matière organique; nous pensons que le ferment nitrique y trouve son aliment carboné et qu'il a une large part dans sa destruction. La nitrification se produit, avec une intensité sensiblement égale, à l'obscurité et dans les lieux faiblement éclairés; mais, à une lumière plus vive, il y a, comme le fait remarquer M. Warington (1), un ralentissement notable, que nous croyons dû à des phénomènes secondaires. Dans le sol, où les particules superficielles seules sont exposées à la lumière directe, cette influence ne saurait être considérable.

L'oxydation de l'azote ne va pas toujours jusqu'à produire des nitrates; on observe fréquemment la formation des *nitrites*, dont M. le colonel Chabrier a constaté la présence dans les eaux et quelquefois dans les sols. La formation des *nitrites* est fréquente dans les milieux liquides, rare dans les sols; elle s'observe souvent lorsque la température est peu élevée (inférieure à 20 degrés), ou lorsque l'accès de l'air est limité. Toutes choses égales d'ailleurs, les liquides placés sous une épaisseur de 1 millimètre ou 2 millimètres ne donnent que des nitrates, lorsque, sous une épaisseur plus grande, ils donnent des *nitrites* en abondance. On peut dire qu'en général il y a formation de *nitrites* quand les conditions de température et d'aération sont peu avantageuses.

Dans les expériences de nitrification spontanée de la terre arable, on remarque toujours une période d'activité suivie d'un ralentissement. En travaillant et malaxant la terre, on lui rend l'activité première, comme si, en opérant ainsi, on mettait le ferment en présence d'aliment nouveau.

Nous sommes arrivés à ce point de nos recherches où nous devons démontrer que les faits observés dans le laboratoire se reproduisent lorsqu'on opère sur une grande échelle.

(1) Voir les Mémoires de M. Warington, *Moniteur scientifique*, novembre 1879, p. 1123. Livr. 455.

C'est une étude que nous entreprenons, avec la conviction que les résultats que nous avons fait connaître permettront d'établir des nitrières artificielles dans des conditions bien plus favorables que celles qu'on a réalisées jusqu'à ce jour. »

— Sur le dioxyéthylméthylène et sur la préparation du chlorure de méthyle. Note de M. W.-H. Greene, présentée par M. Wurtz. — « L'éther diéthylique du glycol méthylénique est le seul des dérivés de la substitution du groupe oxyéthyle dans le gaz de marais qui n'ait pas été décrit. D'après la théorie, il devrait se former par la réaction du chlorure de méthylène sur l'éthylate de sodium, et c'est ainsi que j'ai pu l'isoler.

L'éther dioxyéthylméthylénique est un liquide doué d'une odeur forte et agréable, qui rappelle celle du corps de Kay. Il a une densité égale à 0.851 à zéro, et il bout à 89 degrés (corrigé) sous une pression de $0^{m}.769$. Il est un peu soluble dans l'eau, mais le chlorure de calcium le sépare de cette solution. Il est soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther, et il est assez difficile de le séparer de sa solution alcoolique.

Il est assez difficile d'obtenir du chlorure de méthylène pur. Le procédé de Perkin, qui consiste dans la réduction du chloroforme par du zinc et de l'ammoniaque, ne donne qu'un très-mauvais rendement; la chloruration du chlorure de méthyle ne réussit pas mieux. Le moyen qui m'a donné le résultat le plus satisfaisant consiste dans la réaction du zinc et de l'acide chlorhydrique sur du chloroforme.

On met du zinc et du chloroforme étendu de deux ou trois fois son volume d'alcool dans un ballon en communication avec un bon réfrigérant, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique par petites portions. La réaction est vive et dégage assez de chaleur, et il distille un mélange de chlorure de méthylène et de chloroforme. Lorsqu'il ne passe plus rien, on ajoute encore de l'acide et l'on chauffe doucement. L'opération est terminée quand de l'alcool commence à distiller en quantité considérable. Alors on fractionne le produit distillé en recueillant à part la partie qui distille au-dessous de 53 degrés. Les parties supérieures sont encore soumises à l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique.

Par plusieurs fractionnements du produit qui passe au-dessous de 53 degrés, on obtient du chlorure de méthylène pur, bouillant à 40-41 degrés. En plusieurs opérations, on parvient à obtenir ainsi un rendement de chlorure de méthylène égal à 20 pour 100 du chloroforme employé. »

— Sur deux substances, la palmelline et la characine, extraites des algues d'eau douce; par M. T.-L. Phipson.

— Mœurs et parthénogénèse des halictes. Note de M. J.-H. Fabre, présentée par M. E. Blanchard.

— Sur l'inflammation tuberculeuse de la tunique interne des vaisseaux dans la méningite tuberculeuse. Note de M. V. Cornil, présentée par M. Robin.

— Sur la structure des écorces et des bois de strychnos. Note de M. G. Planchon, présentée par M. Chatin.

**Séance du 29 décembre.** — M. Faye présente à l'Académie l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour 1880, et donne à ce sujet les détails suivants :

« Outre les éléments astronomiques de l'année et les documents numériques ordinaires, l'*Annuaire* contient : le tableau, par M. des Cloizeaux, des indices de réfraction des corps monoréfringents et biréfringents; le tableau, par M. Damour, des densités des corps solides du règne minéral, des pierres précieuses employées dans la joaillerie et des matériaux de construction; la table des dilatations des métaux et des substances cristallisées, de M. Fizeau; un tableau, dressé par M. Berthelot, de tous les gaz connus, avec leurs formules, leurs équivalents, leurs densités théoriques et effectives; d'autres tableaux contenant les données les plus importantes de la thermochimie; une carte des lignes d'égale déclinaison magnétique pour la France et les localités voisines, par M. Marié-Davy; enfin un important travail de M. Levasseur sur la géographie statistique. Le Bureau saisit cette occasion de remercier publiquement les savants qui veulent bien contribuer chaque année à la rédaction de ce volume.

M. Lœwy, qui est chargé spécialement de diriger nos publications, a donné une table

de concordance des principaux calendriers, les éléments des principales étoiles variables et la table des points radiants des étoiles filantes.

Le Bureau des longitudes a tenu à honneur de se faire représenter aux fêtes d'inauguration de la statue que la ville de Perpignan a érigée cette année à l'un de ses plus illustres membres, Arago. Ce volume contient les discours prononcés à cette occasion par MM. d'Abbadie et Breguet, délégués du Bureau, par M. Janssen, délégué de l'Académie, et par M. l'amiral Mouchez, au nom de l'Observatoire.

M. le commandant Perrier a donné deux Notes sur la jonction géodésique et astronomique de l'Algérie avec l'Espagne, effectuée cette année même, en septembre et octobre derniers, par ordre des deux gouvernements français et espagnol, sous la direction du général Ibañez et du commandant Perrier.

Enfin, ce volume contient une Notice de M. Faye, intitulée : *Deux ascensions au Puy-de-Dôme à dix ans d'intervalle.*

Ces notices sont accompagnées de planches gravées : la statue d'Arago, d'après une photographie prise à Perpignan, la station géodésique de M'Sabiha, en Algérie, et un spécimen des courbes météorologiques de l'ouragan du 20 février 1879, recueillies simultanément au sommet du Puy-de-Dôme et à Clermont-Ferrand, 1100 mètres plus bas. »

— Note sur les différentes branches de la cinématique; par M. H. Résal.

— Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— Sur l'hydrure de cuivre. Réponse à M. Wurtz; par M. Berthelot. — « Dans ses observations sur l'hydrure de cuivre, notre savant confrère reconnaît l'exactitude de la plupart des faits que j'ai annoncés et qu'il ne paraît pas avoir soupçonnés jusqu'à ces derniers temps. Ils sont conformes, d'après ce qu'il déclare, à des analyses récentes faites par des savants hollandais. Je suis surpris, dès lors, les faits étant avérés, qu'il n'accepte pas les conclusions.

C'est à M. Wurtz qu'il appartient de présenter son hydrure dégagé de l'eau, aussi bien que du phosphore et de l'oxygène, s'il veut que cet hydrure continue à figurer dans la science. Jusqu'à présent, l'existence d'un tel corps est purement hypothétique : personne ne l'a vu dans cet état; et ce n'est pas là une question qu'on tranche en maintenant des affirmations.

S'il réussit à l'obtenir, je serai trop heureux de reprendre sur un tel corps, bien pur, les mesures calorimétriques nécessaires pour l'établissement des théories thermochimiques, qui me font un devoir de passer en revue toutes les classes de combinaisons. En particulier, l'étude des hydrures s'impose; elle est la suite immédiate de mes recherches sur les amalgames métalliques, publiées au mois de septembre dernier, aussi bien que des recherches originales que M. Ogier a exécutées dans mon laboratoire sur les hydrures de phosphore, d'arsenic et de silicium. M. Wurtz a provoqué d'ailleurs cette étude et il devait s'attendre à la voir exécutée, lorsqu'il a appelé l'attention avec tant d'insistance sur les propriétés exceptionnelles de l'hydrure de cuivre et attribué sa réaction sur l'acide chlorhydrique à l'affinité de l'hydrogène pour lui-même. Il serait étrange qu'il prétendît écarter maintenant les résultats de cette même étude, parce qu'elle a mis en évidence, d'une façon aussi inattendue pour moi que pour lui, sans doute, le caractère mal défini de la substance qu'il a découverte. »

— Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral gazeux. Réponse à M. Wurtz par M. Berthelot. — Cette Note n'est pas plus douce que la précédente. Après avoir relaté toutes les causes d'erreur relatives à la manière d'opérer de son illustre confrère, M. Berthelot termine ainsi :

« Quand notre honorable confrère, avec la sincérité dégagée de tout système que nous devons tous nous reconnaître les uns aux autres, aura satisfait aux conditions générales d'une expérimentation rigoureuse, nous pourrons alors discuter utilement si le principe de la méthode qu'il emploie est susceptible de décider la question qu'il a soulevée. Non-seulement il s'agit d'un dégagement de chaleur fort petit et qui exigerait l'emploi de méthodes particulièrement délicates pour être constaté, alors même que la combinaison des deux gaz serait instantanée; mais les observations que j'ai publiées il y a quelque

temps montrent qu'il s'agit au contraire, dans cette condition, d'une réaction progressive. C'est surtout à cette circonstance que M. Wurtz doit attribuer sans doute les résultats négatifs, auxquels il arrive par une méthode incapable de résoudre le problème qu'il s'est posé. »

— Sur le ferment butyrique (*Bacillus amylobacter*) à l'époque de la houille; par M. PH. VAN TIEGHEM. — « Cette découverte imprévue d'un ferment fossile a été démontrée par l'examen microscopique de radicelles de conifères altérées, silicifiées dans les roches phytogènes de Saône-et-Loire, déjà étudiées à plusieurs reprises par M. B. Renault. Ces radicelles offrent exactement les mêmes caractères d'altération que les radicelles correspondantes de l'époque actuelle qui ont séjourné sous l'eau et y sont devenues la proie du *bacillus*. On sait que l'effet de celui-ci est de faire subir à la cellulose la fermentation butyrique.

De cette identité du phénomène ancien et du phénomène actuel dans tous les points qui sont demeurés accessibles à l'observation directe, il me semble légitime de conclure à leur complète similitude.

Ainsi, dans les marécages de l'époque carbonifère, comme dans nos marais actuels, les mêmes plantes subissaient, dans les mêmes régions de leurs tissus, la même dissolution par le même agent. Alors, comme aujourd'hui, le *Bacillus amylobacter* était le grand destructeur des organes végétaux, et la fermentation butyrique, qu'il provoque dans la cellulose comme dans toutes les autres substances dont il fait sa nourriture, se montrait l'un des phénomènes les plus généraux de la nature organisée.

Les travaux de M. Pasteur sur ce ferment et sur cette fermentation trouvent dans ces faits une application nouvelle, qui sera féconde en paléontologie. »

— Sur l'oxydation de l'alcool par le bioxyde de cuivre ammoniacal. Note de M. A. LETELLIER. — « Je chauffe à 180 degrés, dans un tube scellé, un mélange d'alcool et de bioxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque : la liqueur, de bleue, devient incolore, et l'alcool se convertit en acide acétique.

En ouvrant les tubes, que j'ai chauffés dans l'eau de chaux, j'obtiens de l'acétate de chaux donnant, en présence des réactifs ordinaires des acétates, les précipités ou la coloration caractéristique des acétates.

En chauffant les tubes, contenant la liqueur incolore et ouverts, dans un courant d'acide carbonique, la liqueur ammoniacale distille, et il reste dans les tubes des cristaux blancs d'acétate de protoxyde de cuivre.

Tous les alcools, la glycérine, la benzine, l'essence de térébenthine, traités par le bioxyde de cuivre ammoniacal, décolorent la liqueur; mais je n'ai pas encore étudié les produits qui se foement. »

— Sur une propriété de certaines fonctions analogues aux fonctions algébriques. Note de M. E. PICARD, présentée par M. Hermite.

— Sur la détermination des éléments d'un mouvement vibratoire. Mesure de la phase. Note de M. MERCADIER, présentée par M. A. Cornu.

— Sur un nouveau brûleur électrique. Note de M. PERRACHE, présentée par M. Th. du Moncel.

— Sur un nouveau procédé phonéidoscopique par les anneaux colorés. Note de M. ADR. GUÉBHARD, présentée par M. Desains.

— De l'action du permanganate de potasse sur le cyanure de potassium. Note de M. ERN. BAUDRIMONT, présentée par M. Chatin. — « Quand on fait réagir une solution titrée de permanganate de potasse sur une solution également titrée de cyanure de potassium, on constate facilement :

1° Que la décoloration du premier sel a une limite nécessaire;

2° Que cette décoloration est facilitée par une élévation de température et par l'état de concentration des liqueurs;

3° Qu'elle semble atteindre sa limite lorsque 2 équivalents de KCy sont en présence de 5 équivalents de caméléon;

4° Qu'elle est moins rapide lorsque les liqueurs sont plus ou moins fortement acidifiées par l'acide sulfurique;

5° Enfin, que les produits formés par la réaction mutuelle des deux sels varient, si ce n'est par leur nature, au moins par leurs proportions.

Voici ceux dont nous avons constaté la formation :

Urée; acides carbonique, azoteux, azotique, oxalique et formique; ammoniaque par décomposition de l'urée.

Les *acides formique* et *oxalique* pouvant être considérés comme des dérivés de l'acide cyanhydrique et du cyanogène, qui sont les *nitriles* des formiate et oxalate d'ammoniaque, on peut en comprendre la formation par l'action de l'eau sur la molécule cyanique, d'autant mieux qu'ils se produisent surtout et peut-être exclusivement (au moins pour l'acide formique) lorsque les liqueurs ont été acidifiées. Quant à l'ammoniaque, elle résulte de l'action secondaire de la potasse libre (équations 1 et 3) sur l'urée, après la décomposition totale du caméléon.

Ce qu'il y a de remarquable dans l'action du caméléon violet sur le cyanure de potassium, c'est que la plus ou moins grande proportion du premier sel peut pousser à la production plus ou moins considérable de l'azotate, de l'azotite ou de l'urée; mais, quoi qu'on fasse, ces produits se forment simultanément, sans qu'on puisse limiter la réaction à un seul d'entre eux...

*Résumé.* — L'action du permanganate sur le cyanure de potassium engendre beaucoup d'azotite et peu d'urée dans un milieu alcalin, tandis qu'il se forme beaucoup d'urée si le milieu tend à l'acidité par addition de $SO^3,HO$. La proportion d'urée la plus forte résulte du mélange de caméléon et de cyanure à équivalents égaux en présence d'un excès d'acide sulfurique.

La formation simultanée de deux composés incompatibles, l'urée et l'acide azoteux, sous l'influence du caméléon violet, démontre que l'azote du cyanogène y est soumis tout à la fois à une action oxydante et à une hydrogénation, puisque l'urée est un cyanate anormal d'ammoniaque.

J'étudie en ce moment la réaction du cyanogène libre sur le permanganate, ainsi que celle du cyanure de mercure, qui présente une résistance singulière à l'action oxydante de cet agent. »

— Action des hydracides sur l'isoprène; reproduction du caoutchouc. Note de M. G. Bouchardat, présentée par M. Berthelot. — « On sait que, parmi les produits de la distillation sèche du caoutchouc, on trouve un carbure d'hydrogène bouillant vers 45 degrés, répondant à la formule $C^{10}H^8$, l'isoprène, et à l'aide duquel j'ai pu reproduire un terpilène $C^{20}H^{16}$. Cet isoprène a la même composition que le valérylène obtenu par M. Reboul en partant de l'alcool amylique. Il était intéressant d'étudier l'action des hydracides sur l'isoprène et de comparer les dérivés formés avec ceux que donne le valérylène. Tel est le sujet du travail remarquable de M. G. Bouchardat.

Il résulte de ses recherches que l'isoprène se comporte, vis-à-vis des hydracides, comme le valérylène, et fixe, comme ce dernier, une ou deux molécules d'acide, en donnant des composés identiques ou isomériques, mais des propriétés très-voisines; seulement l'isoprène fournit, avec les acides dissous, un polymère élastique, réaction qu'il n'a pu réaliser avec le valérylène.

Le produit élastique dont parle l'auteur a été obtenu en traitant l'isoprène par 12 ou 15 parties d'acide chlorhydrique saturé à 0 dans l'eau. Il se produit alors une action vive qui se traduit par une notable élévation de température. Ce mélange, abandonné à la température ambiante pendant 15 à 20 jours, est additionné d'eau et soumis à la distillation.

Le produit volatil se fractionne en deux parties, le premier cinquième bout à 85-91 degrés. Le second produit, à 145-153 degrés.

Quant au résidu laissé dans la cornue avec l'excès d'acide hydrochlorique, il est fixe,

possède l'élasticité et les autres caractères du caoutchouc lui-même et possède la composition centésimale de l'isoprène.

Il est insoluble dans l'alcool; il se gonfle dans l'éther, de même dans le sulfure de carbone, dans lequel il se dissout à la façon du caoutchouc naturel. Ce produit, soumis à la distillation sèche, forme les mêmes carbures volatils que le caoutchouc. L'auteur a isolé du produit distillé, une certaine quantité d'un carbure, $C^{20}H^{16}$, qui, traité par l'acide chlorhydrique, lui a donné le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$, fondant à + 46, comme le dichlorhydrate de caoutchouc.

Ce fait constitue un nouveau mode de synthèse d'un terpilène et de ses dérivés, déjà obtenus par l'action seule de la chaleur sur l'isoprène. Toutes ces propriétés semblent identifier ce polymère de l'isoprène avec le produit générateur de l'isoprène, le caoutchouc. La quantité formée est notable et peut atteindre $_1/^6$ de l'isoprène employé. »

— Sur la structure des glandes sudoripares, par M. L. Ranvier.

— Altération des nerfs cutanés dans un cas d'ichthyose congénitale. Note de M. H. Leloir, présentée par M. Vulpian.

— Sur la locomotion des insectes et des arachnides. Note de M. G. Carlet, présentée par M. H. Milne Edwards.

— Sur la présence du diamant dans une roche ophitique de l'Afrique australe. Note de MM. F. Fouqué et A. Michel Lévy, présentée par M. Daubrée.

A quatre heures, l'Académie se forme en Comité secret.

*Comité secret.* — La Section de géographie et navigation, par l'organe de son doyen, M. l'amiral Paris, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante, dans son sein, par le décès de M. de Tessan :

| | |
|---|---|
| En première ligne........................ | M. Bouquet de la Grye. |
| En deuxième ligne........................ | M. Perrier. |
| En troisième ligne par ordre alphabétique. | M. Bertin.<br>M. Gaussin.<br>M. Hatt.<br>M. Ledieu. |

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à six heures un quart.

---

## ANNÉE 1880

Nous avons terminé les *Compte-rendus* de l'Académie des sciences pendant l'année 1879. Avant de commencer ceux de cette année, donnons l'État de l'Académie des sciences au 1er janvier 1880, c'est-à-dire la liste de ses membres, académiciens libres et associés étrangers, qui sont comme le faisceau actif de l'Institut, puis nous donnerons la liste de ses nombreux correspondants, la plus intéressante, selon nous, par la juste célébrité qu'ils ont conquise dans le monde savant et dans les pays qu'ils ont illustrés.

L'Académie étant en ce moment, sauf un seul correspondant à élire dans la section d'astronomie, au grand complet, c'est le moment d'en donner une liste exacte d'après le secrétariat de l'Académie elle-même. Notre dernière publication remonte à l'année 1871.

---

### ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES AU 1er JANVIER 1880

---

#### SCIENCES MATHÉMATIQUES

*Géométrie.* — Chasles; Hermite ; Serret; Bonnet; Puiseux; Bouquet.

*Mécanique.* — Morin ; Saint-Venant; Phillips ; Rolland ; Tresca; Resal.

*Astronomie.* — Liouville ; Faye; Janssen: Lœwy; Mouchez; Tisserand.

*Géographie et navigation.* — Paris ; Jurien de la Gravière ; Dupuy de Lôme ; Abbadie ; Yvon Villarceau ; E. Perrier. Ce dernier nommé le 5 janvier dernier.
*Physique générale.* — Fizeau ; Becquerel ; Jamin ; Berthelot ; Desains ; Cornu.

SCIENCES PHYSIQUES

*Chimie.* — Chevreul ; Fremy ; Wurtz ; Cahours ; Debray ; Friedel.
*Minéralogie.* — Daubrée ; Sainte-Claire Deville ; Pasteur ; Des Cloizeaux ; Hébert ; Delesse.
*Botanique.* — Tulasne ; Duchartre ; Naudin ; Trécul ; Chatin ; Van Tieghem.
*Économie rurale.* — Boussingault ; Decaisne ; Peligot ; Thenard ; Bouley ; Mangon.
*Anatomie et zoologie.* — Edwards (Henri-Milne) ; Quatrefages de Bréau ; Blanchard ; Robin ; Lacaze-Duthiers ; Edwards (Alphonse-Milne).
*Médecine et chirurgie.* — Cloquet ; Bouillaud ; Sédillot ; Gosselin ; Vulpian ; Marey.

**Secrétaires perpétuels.**

Bertrand, pour les sciences mathématiques.
Dumas, pour les sciences physiques.

**Académiciens libres.**

Bussy ; Larrey ; Cosson ; La Gournerie ; Bréguet ; Lesseps ; Du Moncel ; Favé ; Damour ; Lalanne.

**Associés étrangers.**

Owen ; Wœhler ; Kummer ; Airy ; Tchébichef ; De Candolle ; S. M. Don Pedro d'Alcantara, Thomson.

**Correspondants.**

SCIENCES MATHÉMATIQUES

*Géométrie* (6). — Neumann, à Kœnigsberg (Prusse) ; Sylvester, à Baltimore (États-Unis d'Amérique) ; Weierstrass, à Berlin (Prusse) ; Kronecker, à Berlin (Prusse) ; Spottiswoode, à Londres (Angleterre) ; Borchardt, à Berlin (Prusse).
*Mécanique* (6). — Clausius, à Bonn (Prusse) ; Caligny, à Versailles (Seine-et-Oise) ; Broch, à Christiania (Norwège) ; Boileau, à Versailles (Seine-et-Oise) ; Colladon, à Genève (Suisse) ; Dausse, à Grenoble (Isère).
*Astronomie* (16). — Hind, à Londres (Angleterre) ; Peters, à Altona (Prusse) ; Adams, à Cambridge (Angleterre) ; Cayley, à Londres (Angleterre) ; Struve, à Pulkova (Russie) ; Plantamour, à Genève (Suisse) ; Lockyer, à Londres (Angleterre) ; Roche, à Montpellier (Hérault) ; Huggins, à Londres (Angleterre) ; Newcomb, à Washington (États-Unis d'Amérique) ; Stephan, à Marseille (Bouches-du-Rhône) ; Oppolzer, à Vienne (Autriche) ; Hall, à Washington (États-Unis d'Amérique) ; Gyldén, à Stockholm (Suède) ; Schiaparelli, à Milan (Italie). Reste un membre à nommer.
*Géographie et navigation* (8). — Lütke, à Saint-Pétersbourg (Russie) ; Tchihatchef, à Saint-Pétersbourg (Russie) ; Richards, à Londres (Angleterre) ; David, missionnaire en Chine ; Ledieu, à Brest (Finistère) ; Sabine, à Londres (Angleterre) ; Nœrdenskiold, à Stockholm (Suède) ; Cialdi, à Rome (Italie).
*Physique générale* (9). — Plateau, à Gand (Belgique) ; Weber, à Gœttingue (Prusse) ; Hirn, au Logelbach (Alsace) ; Helmholtz, à Berlin (Prusse) ; Kirchhoff, à Heidelberg (grand-duché de Bade) ; Joule, à Manchester (Angleterre) ; Billet, à Dijon (Côte-d'Or) ; Stokes, à Cambridge (Angleterre) ; Lissajous, à Besançon (Doubs).
*Chimie* (9). — Bunsen, à Heidelberg (grand-duché de Bade) ; Hofmann, à Berlin (Prusse) ; Favre, à Marseille (Bouches-du-Rhône) ; Marignac, à Genève (Suisse) ; Frankland, à Londres (Angleterre) ; Dessaignes, à Vendôme (Loir-et-Cher) ; Williamson, à Londres (Angleterre) ; Zinin, à Saint-Pétersbourg (Russie) ; Lecoq de Boisbaudran, à Cognac (Charente).
*Minéralogie.* (8) — Miller, à Cambridge (Angleterre) ; Kokscharow, à Saint-Pétersbourg (Russie) ; Studer, à Berne (Suisse) ; Lory, à Grenoble (Isère) ; Cailletet, à Châtillon-sur-Seine

(Côte-d'Or); Smith (J.-Lawrence), à Louisville (Kentucky); Abich, à Vienne (Autriche); Favre, à Genève (Suisse).

*Botanique* (10). — Schimper, à Strasbourg (Alsace); Hooker, à Kew (Angleterre); Pringsheim, à Berlin (Prusse); Planchon, à Montpellier (Hérault); Bentham, à Londres (Angleterre); Saporta, à Aix (Bouches-du-Rhône); Godron, à Nancy (Meurthe-et-Moselle); Duval-Jouve, à Montpellier (Hérault); Gray, à Cambridge (Massachussets); Darwin, à Down, Beckenham (Kent), Angleterre.

*Économie rurale* (10). — Girardin, à Rouen (Seine-Inférieure); Kuhlmann, à Lille (Nord); Pierre (Isidore), à Caen (Calvados); Reiset, à Écorchebœuf (Seine-Inférieure); Martins, à Montpellier (Hérault); Vergnette-Lamotte, à Beaune (Côte-d'Or); Marès, à Montpellier (Hérault); Cornalia, à Milan (Italie); Lawes, à Rothamsted, Saint-Albans station (Hertforshire); Mac Cormik, à Chicago (Illinois).

*Anatomie et Zoologie* (10). — Van Beneden, à Louvain (Belgique); Siebold, à Munich (Bavière); Brandt, à Saint-Pétersbourg (Russie); Lovén, à Stockholm (Suède); Mulsant, à Lyon (Rhône); Steenstrup, à Copenhague (Norwège); Dana, à New-Haven (Angleterre); Carpenter, à Londres (Angleterre); Joly, à Toulouse (Haute-Garonne); Huxley, à Londres (Angleterre).

*Médecine et chirurgie* (8). — Virchow, à Berlin (Prusse); Bouisson, à Montpellier (Hérault); Ollier, à Lyon (Rhône); Tholozan, à Téhéran (Perse); Chauveau, à Lyon (Rhône); Donders, à Utrecht (Hollande); Schwann, à Liége (Belgique); Palasciano, à Naples (Italie).

---

### PRÉSIDENCE DE M. ED. BECQUEREL

**Séance du 5 janvier.** — L'Académie procède par la voie du scrutin, à la nomination d'un vice-président pour l'année 1880, lequel doit être choisi, cette année, parmi les membres de l'une des sections de sciences physiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 59,

| | |
|---|---|
| M. Wurtz obtient............ | 55 suffrages. |
| M. Chevreul.................. | 1 — |

Il y a 1 bulletin blanc et 2 bulletins nuls.

M. Wurtz, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé vice-président pour l'année 1880.

M. Daubrée, président sortant, avant de quitter le fauteuil, fait connaître l'état où se trouve l'impression des Recueils que publie l'Académie des sciences.

#### VOLUMES PUBLIÉS

*Comptes-rendus de l'Académie.* — Les tomes LXXXVI et LXXXVII, 1878, ont paru avec leur table.

Les numéros de l'année 1879 ont été mis en distribution chaque semaine. La table du 1er semestre est seule distribuée. Le tome LXXXVIII est donc aujourd'hui complet.

*Mémoires de l'Académie.* — Le tome XLI a été mis en distribution le 8 novembre dernier.

*Mémoires des savants étrangers.* — Le Tome XXVI a paru en mai dernier.

#### VOLUMES EN COURS DE PUBLICATION

*Documents relatifs au passage de Vénus.* — La deuxième partie du tome II est sur le point d'être achevée.

Le tome III est divisé, comme les précédents, en deux parties.

La première partie va être commencée; quant à la deuxième partie, qui doit clore cette série de travaux, elle est en cours d'impression.

*Mémoires de l'Académie.* — Les tomes XLII et XLIII sont commencés et la publication va en être poussée activement.

*Mémoires des savants étrangers.* — Le tome XXVII a déjà cinquante-cinq feuilles tirées. Ce volume sera bientôt terminé.

Nous sommes heureux de pouvoir dire à nos abonnés que, pour les renseigner au besoin, nous possédons au complet, depuis la fondation de l'Académie des sciences en 1666 jusqu'à ce jour, toutes les publications de l'Académie des sciences et plusieurs parties des autres sections de l'Institut de France.

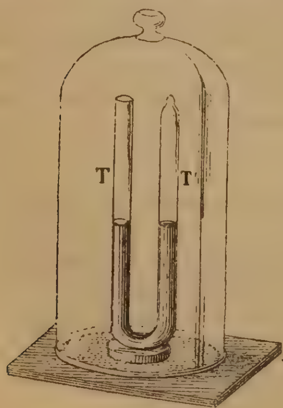
— Du mouvement engendré par la diffusion des gaz et des liquides; par M. H. Sainte-Claire Deville. — « Si l'on prend un tube de platine ou d'acier fondus (1), qu'on le remplisse d'hydrogène, qu'on le maintienne à une température constante supérieure à 1000 degrés et qu'au moyen d'une enveloppe en porcelaine on entretienne autour de sa surface extérieure un courant d'azote, l'hydrogène quitte l'intérieur du tube métallique et le vide s'y produit à quelques millimètres près.

Réciproquement, si l'on remplit avec de l'azote ce tube de platine ou d'acier maintenu à la même température, et si l'on met sa surface extérieure en contact avec un courant d'hydrogène, celui-ci pénètre au travers de la paroi métallique et, l'azote n'en sortant pas en quantité notable, la pression des deux gaz devient égale au double de la pression extérieure.

« Dans les deux cas, la paroi métallique paraît agir comme une pompe aspirante et foulante qui fait passer l'hydrogène dans l'enceinte où se trouve l'azote, produisant à volonté le vide complet et une pression de 2 atmosphères qui permettraient d'élever l'eau à 20 mètres au-dessus de son niveau. Comme on le verra plus loin, la chaleur disparue pour effectuer ce travail n'est pas directement empruntée au foyer.

« Graham, qui avait eu grand'peine (il le dit de la manière la plus gracieuse pour M. Troost et pour moi) à admettre l'exactitude de nos expériences, les a répétées non-seulement avec le platine et l'acier fondus, mais avec un tube de palladium, instrument unique et précieux qu'il devait à la libéralité bien connue de M. Matthey, de Londres. Je dois avouer que j'ai eu souvent quelque vanité pour avoir, avec M. Troost, appelé l'attention de ce grand et excellent homme de science sur une question dont il a su tirer son beau travail sur l'hydrogénium.

A l'époque où ces faits ont été publiés, ils paraissaient avoir un caractère mystérieux que j'espère leur avoir enlevé, en les comparant dans mes cours à des phénomènes bien connus et au moyen d'un appareil très-simple. Cet appareil, facile à imaginer en grand, à reproduire en petit, se compose d'un tube en U fermé à l'une de ses extrémités et à moitié rempli d'eau colorée dont le niveau est le même dans les deux branches du tube; celui-ci est placé sous une cloche reposant sur une plaque de verre dépoli.




On suppose que le tube et la cloche ont 10 mètres de haut; on suppose, en outre, qu'on entretienne dans la cloche un courant continu de gaz ammoniac (celui-ci représente l'hydrogène passant autour du tube de platine ou d'acier) : l'un des phénomènes que j'ai exposés au commencement de cette note se reproduira ici.

L'ammoniaque se dissoudra dans l'eau du tube en U et, s'y propageant par diffusion, finira par la saturer entièrement à la pression ambiante, en se répandant également dans l'espace plein d'air de la branche fermée; et là cette tension, s'ajoutant à celle de l'air que cette branche contient, deviendra égale à 2 atmosphères, comme dans le tube métallique l'azote et l'hydrogène atteignent une pression de 2 atmosphères.

Si, au contraire, on remplit de gaz ammoniac la branche fermée T' du tube en U et d'ammoniaque liquide et saturée la branche ouverte T, et si dans la cloche on fait passer un courant d'air, le gaz ammoniac quittera l'eau d'abord, puis la branche fermée, et le

(1) Voir *Comptes-rendus*, t. LVII, p. 965 (1864), le Mémoire de MM. Sainte-Claire Deville et Troost, et la leçon sur la dissociation par M. H. Sainte-Claire Deville (*Leçons de la Société chimique*, Paris, 1866, Hachette).

vide s'y fera comme dans la première expérience avec les tubes métalliques chauffés dans l'hydrogène.

Tout devient donc simple si on assimile à la dissolution du gaz ammoniac dans l'eau la cause du passage de l'hydrogène au travers des tubes métalliques. Ceux-ci, remplis alternativement d'hydrogène et d'azote, comme le tube en U rempli alternativement d'eau ammoniacale et d'air, d'ammoniaque gazeuse et d'ammoniaque liquide, constitueraient des appareils qui, munis de robinets et de soupapes, permettraient de faire monter de l'eau à 20 mètres au-dessus de son niveau, machines qui ne sembleraient pas consommer de chaleur. Dans un cours on ne peut réaliser une pareille expérience; mais on peut, en sacrifiant l'intensité du phénomène, produire un effet pareil, non plus en utilisant la solubilité des gaz dans un solide (la diffusion chimique), mais la différence des vitesses du passage des gaz au travers d'un septum poreux (diffusion mécanique).

Parmi les propriétés communes aux liquides et aux gaz et impliquant un mouvement intérieur, je trouve encore la faculté de se dissocier. C'est en combinant cette faculté avec la diffusibilité que l'on arrive à décomposer des combinaisons cristallisables et nettement définies, comme l'alun, le sesquichlorure de fer, et un grand nombre d'autres substances, à l'aide d'une simple membrane de dialyseur, comme on décompose la vapeur d'eau vers 1000 degrés au moyen d'un simple tube poreux.

Les phénomènes de diffusion ou d'endosmose ne peuvent se manifester dans les liquides qu'à la condition que ceux-ci se dissolvent entre eux. Or, les gaz sont tous diffusibles les uns dans les autres. Cette diffusion n'est-elle pas une simple dissolution, et ne convient-il pas d'en rechercher les conditions thermiques dans les gaz ? C'est une question que je pose à nos jeunes mécaniciens.

Enfin, la transition des liquides aux solides s'effectuant par une série continue d'états intermédiaires, quelles sont les propriétés des gaz et des liquides qui appartiennent en même temps aux solides ? D'abord, pour ceux-ci, la faculté de dissoudre les gaz, comme on vient de le voir. Ce fait et la belle découverte faite par M. Dumas de l'oxygène dans l'argent laminé établissent entre toutes les formes de la matière une analogie qui sera développée, j'espère, par ceux que la mécanique chimique intéresse. »

— Sur l'hydrure de cuivre. Réplique à M. Berthelot par M. A. Wurtz. — « Invoquant les analyses de M. Van der Burg (1), l'auteur conteste que son hydrure de cuivre soit une composition complexe, une espèce d'hydroxyde phosphaté de cuivre. Il croit donc, malgré son illustre contradicteur, que son hydrure de cuivre continuera à « figurer dans la « science ». Ce n'est pas, il est vrai, un hydrure comme les autres, car il possède des propriétés spéciales et remarquables, et j'ai fait, ajoute M. Wurtz, une trouvaille heureuse en le découvrant, il y a trente-six ans. Je remercie M. Berthelot d'y avoir appelé l'attention. »

— Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral. Réplique à M. Berthelot, par M. Ad. Wurtz. — « Cette chaleur de formation est nulle selon moi, car, ayant répété vingt fois mes expériences dans des conditions différentes, je n'ai jamais observé la moindre élévation de température à la rencontre des deux vapeurs.

L'expérience est qualitative, cela est vrai; mais, pour déterminer une quantité de chaleur, il est nécessaire de constater une différence de température, quelque faible qu'elle soit, et, dans le cas présent, elle ne serait pas si faible que M. Berthelot veut bien le dire, si la chaleur de combinaison des deux vapeurs était égale à 2 calories. Dans mon ancien appareil, elle eût dû s'élever, d'après ses propres calculs, à 1 degré environ : elle n'a pas

---

(1) Dans deux analyses, on y a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre........................ | 8.53 | 98.51 |
| Hydrogène..................... | 1.47 | 1.49 |

La ormule $Cu^2H^2$ exige :

| | |
|---|---|
| Cuivre.................................... | 98.45 |
| Hydrogène................................. | 1.55 |

été de $^1/_{20}$ de degré. En construisant mon nouvel appareil, j'ai tenu compte de deux objections qu'il m'a faites : 1° l'enceinte est refroidie par le bain; 2° la combinaison n'est pas instantanée. Dans l'appareil à double enceinte dont lui-même a recommandé l'emploi, l'extérieure n'est pas en contact avec le bain et les gaz passent de l'une dans l'autre, circonstance qui prolonge leur contact avec la paroi qui les sépare toutes deux et qui peut communiquer par rayonnement sa chaleur au thermomètre. Dans ces nouvelles conditions, je n'ai pas observé la moindre élévation de température, alors que le bioxyde d'azote, mêlé de vingt fois son volume d'azote, a donné lieu, à 69 degrés, à une élévation de température de 3°.2, l'expérience ayant été faite pour éprouver la sensibilité de l'appareil. Je sais bien que dans ces conditions on ne peut pas répondre d'une variation de $^1/_{10}$ de degré dans la température du bain, mais je suis certain du chiffre de 3 degrés, car l'expérience terminée, le thermomètre a baissé, dans l'espace de dix minutes, autant qu'il avait monté.

A 100 degrés, c'est autre chose : la température d'une certaine masse d'eau en vive ébullition se maintient constante, à la même pression. C'est à cette température qu'ont été faites les expériences sur les vapeurs de chloral anhydre et d'eau. D'après le calcul même de M. Berthelot, la rencontre de ces vapeurs devrait donner lieu à une élévation de température égale à celle que donneraient le bioxyde d'azote et l'oxygène délayés de trente fois leur volume d'un gaz inerte. En conséquence, j'aurais dû constater dans mon appareil une élévation de température de 2 degrés au moins. Cette élévation a été nulle, et je puis affirmer que l'enceinte, *profondément immergée dans le bain*, a pris exactement la température de ce dernier. Après avoir éprouvé la sensibilite de mon appareil, j'ai donc répondu à toutes les objections de M. Berthelot.

Loin de moi l'idée de mettre en doute la sincérité de sa conviction; mais j'avoue que je la croyais un peu ébranlée. De quoi s'agit-il dans ce débat? L'hydrate de chloral, dont la molécule se résout en 4 volumes de vapeur, existe-t-il dans cette vapeur à l'état de combinaison ou de mélange? J'ai énuméré, dans ma réponse à M. Deville, les raisons *multiples* qui démontrent que cette vapeur est un mélange. M. Berthelot ne partage pas cette manière de voir. Dans l'*Annuaire du Bureau des longitudes* pour 1878, en parlant de l'hydrate de chloral, rangé entre le chloral anhydre et l'acide formique, il dit, dans une note de la page 566 : « Ce corps occupe à l'état gazeux 44$^{\text{lit}}$.69, soit 8 volumes » (4 volumes dans la notation atomique).

Dans l'*Annuaire* pour 1879, cette note a disparu. »

— Remarques sur une communication récente, relative au réseau photosphérique. — D'après M. Janssen, le révérend P. Lamy a confondu avec le véritable réseau photosphérique un phénomène tout différent, produit par les facules, et qui n'est visible que près des bords de l'astre.

— Du traitement des vignes phylloxérées; par M. H. Marès. — « Le traitement des vignes phylloxérées devient d'autant plus difficile que la sécheresse du sol est plus grande et que, selon la nature des terrains, elle pénètre plus profondément dans ses couches inférieures. Dans la région méditerranéenne de la France, l'année 1877-78, dont l'hiver entier se passa sans pluie, après un été et un automne des plus secs, en est un récent exemple.

En pareil cas, la plupart des traitements par les insecticides et par les engrais sont entravés et donnent des résultats insuffisants. Les sécheresses prolongées qui pénètrent jusque dans les sous-sols étant un des plus grands obstacles à la diffusion régulière des agents insecticides, une grande quantité d'insectes échappent à leur action; en même temps, elles paralysent la végétation des ceps, l'émission des chevelus et le développement des jeunes racines; elles entravent l'action réparatrice des engrais, la décomposition de ces derniers ne se faisant plus en temps utile et leur présence aggravant, pour la plante, les effets de la chaleur et de la dessiccation du sol.

Les terrains assez bien situés pour être soustraits à cette influence des longues sécheresses, soit par l'irrigation, soit par leur composition, soit parce qu'ils jouissent d'un climat plus humide, sont aussi ceux dans lesquels les insecticides réussissent le mieux; aussi les canaux d'irrigation, dont l'extrême Midi réclame avec tant d'insistance la construction,

auront-ils une heureuse influence sur la viticulture, non-seulement par les submersions, là où elles pourront donner d'utiles résultats, mais encore par l'humidité dont la présence de canalisations situées sur des niveaux élevés pénétrera les terrains inférieurs.

Dans tous les cas, on ne saurait trop apprécier les méthodes qui permettent de diffuser sûrement dans le sol les agents insecticides, au moyen de l'eau, et de les faire pénétrer ainsi dans les couches profondes au contact des grosses racines. Elles sont d'autant plus avantageuses qu'elles peuvent être appliquées sans inconvénient et sans danger pour la vigne à toutes les époques de la végétation et notamment pendant les chaleurs, lorsque le sol devient trop dur pour être facilement percé. Elles permettent alors, non-seulement de détruire de grandes quantités d'insectes, et parmi eux les plus dangereux, comme les nymphes du phylloxera ailé, mais encore de stimuler la végétation de la vigne en lui apportant l'humidité nécessaire.

Etc., etc. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre pour la Section de géographie et navigation, en remplacement de feu M. de Tessan.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 60,

| | |
|---|---|
| M. F. Perrier obtient.......... | 35 suffrages; |
| M. Bouquet de la Grye........ | 25 — |

M. F. Perrier, ayant réuni la majorité des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— L'acide carbonique de l'air dans ses rapports avec les grands mouvements de l'atmosphère. Note de M. Marié-Davy.

— Sur une application de la préexistence des courants d'Ampère dans le fer doux. Note de M. Trève.

— Sur de nouveaux tubes lumineux; par M. Trève.

— Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes phénols. Note de M. P. Barbier, présentée par M. Berthelot.

— Sur une nouvelle synthèse de la saligénine. Note de M. W.-H. Greene, presentée par M. Wurtz. — « La méthode par laquelle j'ai réussi à faire de la saligénine synthétiquement n'est qu'une application de la méthode générale étudiée par MM. Reimer et Tiemann. En effet, la saligénine étant l'alcool oxybenzylique, elle devrait se former par la réaction du chlorure de méthylène sur le phénate de sodium en présence de l'hydrate de sodium, puisque l'aldéhyde salicylique ou l'acide salicylique prennent naissance dans la réaction du chloroforme ou du perchlorure de carbone sur le phénate de sodium dans les mêmes circonstances.

J'ai chauffé à 100 degrés, en vase scellé, un mélange de 30 grammes de chlorure de méthylène, 30 grammes de phénol et 40 grammes d'hydrate de sodium dissous dans 50 grammes d'eau. La réaction exige à peu près six heures; au bout de ce temps, le contenu des matras est neutralisé par l'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther, qui extrait la saligénine et l'excès de phénol. On chasse l'éther et on épuise le résidu par de l'eau bouillante, qui laisse la plus grande partie du phénol non dissous. On concentre la solution aqueuse et on enlève les gouttes de phénol qui se séparent après le refroidissement. Alors on fait cristalliser au-dessus de l'acide sulfurique. En exprimant la masse cristalline, on obtient de la saligénine assez pure et on peut la faire recristalliser.

Le rendement n'est jamais bon. J'ai employé une solution alcoolique de soude caustique au lieu de la solution aqueuse : dans ces conditions, la réaction a lieu plus vite, mais les résultats ne sont pas meilleurs. Il peut se former à la fois des alcools oxybenzyliques isomériques; mais jusqu'ici je n'en ai pu constater la formation. »

— Sur la préparation des dérivés iodés et bromés de la benzine; par le même. — On obtient facilement ces composés en chauffant le chlorure d'iode ou le brome seulement avec la benzine, mais en présence du chlorure d'aluminium.

— Sur la valeur comparée des impressions monochromatiques chez les invertébrés. Note de M. Joannes Chatin, présentée par M. H. Milne-Edwards.

— Histologie, développement et origine du testicule et de l'ovaire de la *campanularia angulata* (Hincks). Note de M. J. Fraipont.

**Séance du 12 janvier.** — M. Daubrée présente la seconde partie de ses *Études synthétiques de la géologie expérimentale.* — Cette seconde partie, qui complète un volume de plus de 800 pages, se termine par des tables alphabétiques très-détaillées, qui rendent les recherches faciles, qu'il s'agisse des matériaux proprement dits, des localités ou des noms propres cités. Ce livre a été édité avec un grand luxe de gravures par M. Dunod, le célèbre éditeur.

— Sur les observations météorologiques du mois de mai, à Zi-Ka-Wei, en Chine. Note de M. Faye. — En présentant à l'Académie les observations magnétiques et météorologiques faites, en mai dernier, à l'Observatoire des Missionnaires en Chine, je désire, dit M. Faye, appeler l'attention sur les conclusions que le P. Dechrevens, le directeur, a tirées de ces observations et de toutes celles qui les ont précédées.

La première consiste en ce que les bourrasques et tempêtes, et en général toutes les dépressions barométriques, se propagent de la Chine au Japon en suivant la même marche que les bourrasques et tempêtes de l'Atlantique qui viennent jusqu'en Europe.

La seconde consiste en ce que les bourrasques et tempêtes sont indépendantes de la mousson régnante et réciproquement, l'une n'empêchant pas l'autre de souffler.

Ces phénomènes grandioses et d'une régularité presque géométrique, incompatibles avec l'hypothèse des météorologistes qui cherchent au ras du sol l'origine des tempêtes, s'accordent donc, jusque dans les détails, avec la théorie qui place cette origine dans les courants supérieurs et qui considère les tempêtes de toute sorte et de toute dénomination comme des mouvements gyratoires qui, tout en marchant horizontalement avec le courant où ils s'engendrent, se propagent verticalement de haut en bas jusqu'à ce qu'ils soient arrêtés par l'obstacle du sol.

— Sur celle des déformations des corps soit élastiques, soit plastiques, soit fluides ; par M. de Saint-Venant.

— Evolution de l'inflorescence chez des graminées (1re partie); par M. A. Trecul.

— Quelques observations sur une Note de M. Wurtz, imprimée dans les *Comptes-rendus* de la séance du 22 septembre 1879; par M. H. Sainte-Claire Deville.

« Je n'entretiendrai plus l'Académie de cette discussion sur l'hydrate de chloral, introduite par les expériences de M. Troost, qui saura bientôt, je le sais, les défendre mieux que moi. Je constate seulement que M. Berthelot, M. Troost et moi, nous restons chacun de notre avis, que M. Wurtz reste du sien et que cette discussion est désormais oiseuse, à moins d'expériences nouvelles.

Mais je dois à moi-même et à l'Académie de relever une insinuation par laquelle M. Wurtz termine sa Note du 22 décembre :

« Il est probable que ces raisons ne paraîtront pas plausibles à mon éminent confrère; mais je n'écris pas pour le convaincre, et, en présence de ce qui semble être un parti pris, je ne le crois pas nécessaire. »

Je n'y vois que la preuve de l'irritation causée, aux partisans des doctrines et des hypothèses atomistiques, par la résistance qu'il nous paraît nécessaire de leur opposer. Il faut bien qu'il en soit ainsi, pour que mon savant confrère ait dérogé à ses habitudes de courtoisie.

Tout incrédule que je sois, quand, parmi la confusion, l'obscurité et la variabilité du langage de la *Chimie moderne*, j'aperçois une idée nouvelle et juste, je n'ai pas de parti pris et je me laisse convaincre avec la plus complète satisfaction.

M. Wurtz ne fait-il pas, au contraire (séance du 22 décembre, p. 134), preuve de quelque intolérance à notre égard, dans les quatre affirmations qu'il déclare être la vérité, malgré toutes les protestations et réponses que M. Troost a accumulées et qui nous paraissent catégoriques? Trouve-t-il équitable de citer tous les auteurs qui nous ont contredits, avec les titres et les sources de leurs Mémoires, sans faire mention d'aucun des nôtres?

Je compte, dans une prochaine séance, signaler, avec quelques regrets pour la science,

les altérations malheureuses que l'on a fait subir à notre admirable nomenclature française et qui lui ont en partie enlevé la clarté et la précision dont l'avait dotée la Commission de notre ancienne Académie. Je sens bien que je froisserais des convictions ardentes, et je prévois d'ardentes contradictions; mais mes contradicteurs peuvent compter qu'ils trouveront en moi le respect le plus profond de leur personne, surtout quand mes réponses s'adresseront à un confrère tel que M. Wurtz, dont le talent et le caractère scientifique honorent si hautement notre Compagnie. »

— Influence de la nature des charbons sur la lumière électrique. Note de M. Th. du Moncel. — « A l'occasion des résultats, probablement exagérés, que les journaux d'Amérique nous font connaître relativement à la nouvelle lampe de M. Edison, qui n'est en définitive qu'une lampe à incandescence d'un système analogue à celui de M. Lodyguine, il me semble à propos de rappeler à l'Académie les expériences que j'ai faites dès l'année 1855 pour montrer les avantages qui peuvent résulter de l'emploi de charbons d'*origine végétale* pour l'accroissement d'éclat de la lumière électrique.

Ces expériences ont été consignées dans les cinq éditions de ma *Notice sur l'appareil d'induction de Ruhmkorff.*

Quand je présentai à l'Académie, de concert avec M. Fonssagrives, le 23 janvier 1860, mon tube pour éclairer les cavités obscures du corps humain, j'avais essayé plusieurs systèmes de fanaux électriques basés sur l'emploi de charbons d'origine végétale, et voici ce que j'en dis dans la quatrième édition de ma *Notice sur l'appareil de Ruhmkorff* (publiée en 1859, p. 344), à propos de l'application que voulait en faire M. Fonssagrives :

« Le problème peut être résolu de deux manières, soit au moyen du passage du courant induit à travers un petit tube replié sur lui-même et vide d'air, soit au moyen de l'étincelle échangée *entre deux petites lames de charbon de braise séparées par une lamelle de caoutchouc durci et introduites à l'intérieur d'un tube, après avoir été mises en communication avec deux fils métalliques assez fins.* Avec un peu de soin, on peut faire de cette manière de petits fanaux de $0^{m}.003$ de diamètre, qui peuvent avoir *assez d'éclat pour illuminer d'une manière très-vive un espace restreint.* »

Il ne s'agissait alors que du simple courant d'une petite bobine de Ruhmkorff, animée par deux éléments Bunsen.

Toutefois, c'est au tube illuminé à la façon des tubes de Geissler que j'ai donné la préférence, à cause de la trop grande chaleur développée dans l'autre, et qui l'empêchait d'être applicable à la médecine; c'est ce qui fait que je n'ai présenté à l'Académie que le premier système, qui a donné naissance, quelque temps après, à la lampe de MM. Dumas et Benoît. La disposition de la partie lumineuse de cet appareil était dans l'origine celle d'un fer à cheval, comme l'est actuellement le charbon de papier carbonisé de la lampe de M. Edison, et ce n'est que plus tard que je tournai en spirale l'un des bouts repliés du tube, afin de multiplier l'effet lumineux. Dans ces conditions, la lumière était assez intense pour faire dire à M. Velpeau qu'elle pouvait parfaitement éclairer le fond d'un puits. Il est donc facile de voir par la description précédente que, *dès l'année 1859, j'avais confectionné une véritable bougie électrique,* et je l'avais établie avec deux lames de charbon d'*origine végétale*, corps aujourd'hui regardé en Amérique comme résolvant le problème de l'éclairage électrique, ce qui n'est pas encore pour moi un fait avéré. Les charbons de bois avaient, du reste, été employés dès l'origine par sir Humphry Davy, et M. Foucault, en leur substituant des charbons de cornue dans les applications de la lumière électrique, ne fit cette substitution que pour les faire durer plus longtemps. Toutefois, on ne constata pas à cette époque la différence des pouvoirs lumineux avec ces deux espèces de charbons, et je crois être le premier à en avoir parlé.

Il est évident que les avantages des charbons d'origine végétale ne peuvent exister que pour les lampes où il n'y a pas de combustion sensible, comme celles qui comportent une ampoule de verre dans laquelle le vide a été fait, et encore je ne voudrais pas affirmer que ce moyen soit bien pratique. »

— Sur le désaccord apparent entre les hauteurs observées récemment sur la Seine et

les prévisions du Service hydrométrique dans la traversée de Paris. Note de MM. L. LALANNE et G. LEMOINE.

— Sur les spectres photographiques des étoiles. Note de M. W. HUGGINS.

— État des travaux de percement du Saint-Gothard; par M. COLLADON. Extrait d'une lettre à M. Daubrée :

« Genève, 10 janvier 1880.

La jonction des deux galeries d'avancement était espérée, pendant le mois d'octobre dernier, pour le commencement de février prochain; mais un incident survenu du côté nord, pendant la seconde moitié de novembre et la presque totalité du mois de décembre, a beaucoup retardé les progrès de la perforation dans la galerie de Gœschenen, en sorte que, selon toute probabilité, ce ne sera qu'à la fin de février ou au commencement de mars que le massif du Gothard sera entièrement percé, sur une longueur de 14,920 mètres. »

— Du traitement des vignes phylloxérées. Note de M. H. MARÈS (suite). — « Si les insecticides, les vignes américaines, la submersion de certains terrains, la plantation des sables, offrent des ressources au moyen desquelles pourront être défendus, protégés ou reconstitués nos vignobles, pourquoi voit-on certains de leurs promoteurs se faire une guerre acharnée? Nous comprenons peu de pareilles dispositions. Chaque procédé, s'il est bon, se prête mutuellement appui. Les sulfocarbonates et le sulfure de carbone se complètent d'une manière remarquable : il est probable que les vignobles à vins fins et à gros revenus les appliqueront simultanément.

Les vignes américaines n'ont rien à craindre de l'application des insecticides, si elles sont susceptibles de produire d'utiles résultats, car les insecticides sont capables, dans bien des cas, de prolonger la durée des espèces américaines, que le phylloxera finit aussi par rabougrir quand il s'y multiplie outre mesure. »

— Sur la glycogénèse chez les infusoires; par M. A. CERTES. — « D'après les derniers travaux de Claude Bernard, la fonction glycogénique est une fonction générale que l'on doit retrouver partout où il y a nutrition, c'est-à-dire partout où il y a vie. Dans son cours de physiologie générale, l'illustre professeur a exposé les faits qui lui permettaient d'affirmer la présence de l'*amidon animal* non-seulement dans le foie des vertébrés, dans les annexes de l'embryon et dans l'œuf, mais aussi chez les mollusques, les crustacés, les vers et les insectes. Il était intéressant de rechercher si la loi générale formulée par Claude Bernard pouvait être démontrée en ce qui concerne les infusoires.

Tel est le motif des expériences de l'auteur, dont il vient rendre compte à l'Académie. Après les avoir décrites avec détail, il termine ainsi :

« En résumé, si bien des points restent encore obscurs dans la glycogénèse et la nutrition des infusoires, les résultats auxquels je crois être arrivé sont de nature à encourager ceux qui voudraient pousser plus loin l'étude histologique et physiologique des organismes microscopiques. Dès à présent, des faits nouveaux et positifs viennent confirmer la loi générale formulée par Claude Bernard. »

— Résistance des pucerons aux froids rigoureux. Note de M. J. LICHTENSTEIN. — « J'ai essayé de démontrer que, tout comme une plante qui peut se reproduire par graine et par bourgeons, le phylloxera de la vigne (*Phylloxera vastatrix*) peut se reproduire et par l'œuf fécondé et par les colonies souterraines bourgeonnantes, à durée probablement aussi indéfinie que celle du végétal, à la condition d'avoir *la nourriture et la chaleur nécessaires.* Effectivement, cette dernière condition paraît indispensable à la reproduction agame du puceron; mais elle ne paraît pas nécessaire à la vie de l'insecte.

Nous avons eu, pendant tout le mois de décembre 1879, des froids de 11 et 12 degrés au-dessous de zéro. Non-seulement le phylloxera souterrain n'en a nullement souffert, mais j'ai pu recueillir sur les plantes et arbres de mon jardin le puceron du pêcher (*Aphis persicæ*, Boyer), le puceron du fusain (*Aphis ivonymi*, Fab.), le puceron du lierre (*Aphis hederæ*, Kalt.), le puceron du chou (*Aphis brassicæ*, Lin.), le puceron de la bourse du pasteur (*Aphis capsellæ*, Kal.), le puceron de l'épine-vinette (*Rhopalosiphum berberidis*, Koch.), tous

engourdis par l'air froid extérieur et souvent recouverts de neige ou de givre, mais parfaitement vivants.

C'étaient tous des pucerons de la phase que j'ai appelée *bourgeonnante*; sur la même plante, à côté d'eux, il y avait les œufs déposés en automne par la femelle fécondée, morte depuis longtemps.

J'ai apporté ces pucerons dans mon cabinet, chauffé à 8 ou 10 degrés, en plantant dans du sable humide la tige sur laquelle ils étaient fixés. Deux ou trois jours après, tous mes pucerons se sont mis à germer, c'est-à-dire à faire des petits vivants. Suspendue par le froid, la faculté génératrice, ou plutôt la *gemmation*, n'était nullement éteinte.

En définitive, les œufs de tous les pucerons et les fausses femelles ou *Pseudogynes* hivernantes des espèces à reproduction indéfinie souffrent très-peu du froid et paraissent pouvoir résister à de très-basses températures. »

— Détermination, par les méthodes de M. Glydèn, du mouvement de la planète Hera (103). — Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Mouchez.

— Sur les polygones inscrits à une conique et circonscrits à une autre conique. Note de M. G. Darboux.

— Cyclone solaire. Note de M. Thollon, présentée par M. Mouchez.

— Sur les lois thermiques des étincelles électriques produites par les décharges ordinaires, incomplètes et partielles des condensateurs. Deuxième Note de M. E. Villari.

— Variations de la déclinaison magnétique, déduites des observations régulières faites à Moncalieri, dans la période 1871-78. Note du R. P. Fr. Denza, présentée par M. Hervé-Mangon.

— Sur le galvanomètre de Thomson. Note de M. A. Gaiffe.

— Sur la potasse contenue dans l'argile des sols arables. Note de M. A. Perrey. — « Mitscherlich avait annoncé que la potasse se rencontre constamment au nombre des éléments des argiles.

D'autre part, les travaux d'Ebelmen sur les causes et les résultats de l'altération des roches ignées ont montré comment, sous l'influence des agents atmosphériques et de l'humus du sol, s'opère l'élimination progressive des éléments des roches feldspathiques. Cette élimination donne naissance à un résidu qui a acquis les propriétés caractéristiques de l'argile avant d'avoir atteint la simplicité de composition d'un hydrosilicate d'alumine pur.

Toutefois, parmi les éléments des nombreuses argiles céramiques analysées par Berthier, par M. Salvetat et d'autres chimistes, la potasse ne figure qu'exceptionnellement en quantité dosable. Nous ne savons de quelle nature étaient les échantillons examinés par Mitscherlich.

Or, M. Schlœsing a reconnu, dans quelques argiles extraites des terres arables, une quantité de potasse très-supérieure à celle qu'on trouve dans les kaolins mêmes, et le présent travail généralise son observation.

L'auteur a analysé trente échantillons de sols de qualités très-différentes, de provenance éloignée. L'élément argileux a été purifié de sable et d'humus, conformément au procédé de M. Schlœsing et a été analysé par la méthode de la voie moyenne de M. H. Sainte-Claire Deville. Dans la solution nitrique des bases fortes, on a dosé la potasse à l'aide de l'acide perchlorique distillé. »

Du résultat de ces trente échantillons, l'auteur pose ces conclusions :

« Qu'elle provienne de terres exceptionnellement fortes, ou très-calcaires, ou composées de sable presque pur, l'argile renferme constamment de la potasse, en quantités variant ordinairement de 2 à 5 pour 100, parfois de 1.8 à 7.3 pour 100.

Il est permis de croire que la végétation tire plus aisément parti de l'alcali contenu dans l'argile que de l'alcali contenu dans le sable, débris de la roche primitive. »

— Sur la tension de dissociation de l'hydrate de chloral et sur la tension de vapeur du chloral anhydre. Note de MM. Moitessier et R. Engel, présentée par M. Wurtz.

Voici la fin du nouveau travail de ces chimistes :

« Nous nous permettrons d'ajouter l'argument suivant à ceux qui ont été développés

par M. Wurtz (1). L'hydrate de chloral ne se volatilise pas dans la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate de chloral à la température où l'on opère. Il n'obéit donc pas, dans ces conditions, aux lois physiques connues. Si l'on introduit de l'eau dans la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation de l'hydrate, le mercure ne s'abaisse pas dans le tube, comme cela arriverait si la vapeur d'hydrate de chloral existait à cette température, mais, au contraire, s'élève dans le tube.

Aucune objection n'a été faite à ces expériences.

Or, de deux choses l'une : ou nos expériences sont inexactes, auquel cas nous reconnaîtrons volontiers notre erreur ; ou la vapeur d'hydrate de chloral n'est qu'un mélange d'eau et de chloral anhydre, et l'hydrate ne se décompose plus et ne se volatilise pas dans la vapeur de chloral anhydre à une tension suffisante. »

— Effets des injections intra-veineuses de sucre et de gomme. Note de MM. H. Moutard-Martin et Ch. Richet.

— Sur les phénomènes consécutifs à la ligature de la veine-cave inférieure pratiquée au-dessus du foie. Note de M. P. Picard.

## SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

**Procès-verbaux des séances du Comité de chimie** (2).

Séance du 12 novembre 1879. — La séance est ouverte à cinq heures, dans une des salles de la nouvelle École de chimie. — Quinze membres sont présents.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une lettre de M. le docteur Goppelsrœder, directeur de l'Ecole de chimie, dans laquelle il exprime ses remerciements aux membres du Comité de chimie d'avoir bien voulu choisir pour lieu de réunion de ce jour, les nouveaux locaux de l'École de chimie : il espère que, chaque fois que les communications devraient être accompagnées d'expériences, les membres du Comité se réuniront au laboratoire, et il offre à leur disposition tous les appareils et réactifs nécessaires. En terminant, M. le Directeur sollicite l'appui des membres du Comité, pour l'aider à enrichir les collections techniques et scientifiques du laboratoire.

M. le docteur Goppelsrœder est remercié de ses offres et prié de dresser une liste des produits qui lui manquent.

Sur la proposition de M. le Secrétaire, des remerciements sont votés par le Comité à M. Auguste Lalance pour l'intérêt qu'il a porté à la construction de la nouvelle Ecole de chimie et pour le temps précieux qu'il y a consacré.

M. Prud'homme soumet au Comité des échantillons de drap de laine, teints en diverses nuances, rouge, orange, violet, etc., au moyen du « carmin d'alizarine » breveté par Przibram et Comp. Ce corps est le sel de potasse ou de soude de l'acide sulfoalizarique ; observé, dans la fabrication de l'alizarine, où il se produisait accidentellement par oxydation de l'acide anthraquino-sulfureux, cet acide se prépare en chauffant à 100-150 degrés l'alizarine et l'acide sulfurique anhydre. Le carmin d'alizarine constitue une poudre violet foncé : il se dissout très-facilement dans l'eau à laquelle il communique une nuance fuchsine. La laine se mordance en alun, sulfate de fer, etc., et crème de tartre. On lave, puis teint directement dans le voisinage de l'ébullition.

M. Prud'homme donne ensuite lecture de sa Note sur la céruléine, dont il a déjà parlé à la dernière séance.

L'impression au *Bulletin* du Mémoire de M. Prud'homme est votée.

(1) Séance du 22 décembre.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, décembre 1879, p. 1252.

Une Note de M. Collin sur un noir-bleu ayant été présentée à la dernière séance, M. Durand rappelle au Comité quel a question des produits Coupier, Collin, a déjà été examinée par la Société en 1876, et qu'elle a donné lieu à un rapport; il n'y a donc pas à y revenir.

M. Camille Kœchlin fait la proposition de décerner une médaille au chimiste qui le premier a employé l'émétique pour fixer les couleurs au tannin; M. Schæffer veut bien se charger de prendre des renseignements à ce sujet.

La séance est levée à six heures et demie.

---

# REVUE DE TOXICOLOGIE

Par M. A. Vernon (1).

## Sur le dégagement des produits phosphorés volatils des cadavres.

Par M. F. Selmi.

La recherche du phosphore libre, dans les matières suspectes, se fait d'après la méthode indiquée par M. Mitscherlich, qui est fondée sur la propriété que possède le phosphore de luire dans l'obscurité et de distiller avec l'eau, une minime quantité de phosphore suffit pour produire la phosphorescence qui est un signe caractéristique et spécial. Dans certaines circonstances, et bien que la matière renferme du phosphore, ce caractère ne se manifeste pas, diverses vapeurs faisant obstacle à l'apparition de la phosphorescence; tels sont : l'alcool, l'éther, l'acide sulfhydrique, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, l'infusion de thé (Otto), certains produits volatils de la putréfaction (Lipowitz) et dans quelques cas la substance du foie (Selmi).

Le cas le plus fréquent, où le phosphore peut se trouver dans la matière cadavérique sans produire la phosphorescence, est quand on opère sur des viscères conservés dans l'alcool. On recommande, en pareille occasion, de laver les viscères avec de l'eau, de les couper finement et de les faire bouillir dans le matras de l'appareil de Mitscherlich, afin de faire naître l'anneau lumineux avec le phosphore non dissous dans l'alcool. Comme généralement la quantité de phosphore n'est pas considérable, l'alcool le dissout et on n'observe rien. On distille alors le liquide alcoolique en examinant si les vapeurs aqueuses, après la distillation de l'alcool, produisent la phosphorescence.

On ne réussit jamais, par ce procédé, à obtenir un résultat satisfaisant si le phosphore n'est pas en abondance.

On a alors recours à un autre expédient qui consiste à distiller le liquide alcoolique. On recueille le liquide condensé, on l'oxyde avec l'acide nitrique, on évapore à sec, et on essaye le résidu redissous avec l'acétate d'urane et le réactif molybdique.

Par ce procédé on ne prouve pas que les vapeurs alcooliques et aqueuses ont entraîné du phosphore libre, on constate simplement qu'un produit phosphoré volatil a passé à la distillation.

La détermination du phosphore par cette dernière voie a été longtemps considérée comme exacte, aucun chimiste n'ayant rencontré des produits phosphorés volatils dérivant de la putréfaction des viscères autres que la cervelle où le foie.

M. Selmi, expérimentant sur des cadavres exhumés, trouva, en 1876, des produits volatils phosphorés qu'il supposa dérivés du phosphore administré.

Depuis cette époque, l'auteur a à plusieurs reprises constaté la présence de produits phosphorés volatils et cela dans des circonstances telles, qu'il est évident que ces composés se forment pendant la putréfaction de la matière cadavérique.

Nous donnons un résumé des recherches exécutées par l'auteur, sur de l'alcool ayant

(1) Extrait des actes de la *Royale Académie des Linceis* et des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, de l'Institut de Bologne.

servi à conserver pendant deux semaines les intestins et le ventre d'un cadavre exhumé.

Les viscères provenaient d'une personne saine et robuste, morte subitement.

L'alcool et les eaux de lavage réunis sont distillés dans un courant d'hydrogène, en recueillant séparément l'alcool et l'eau ; les gaz dégagés pendant la distillation passent dans une solution de nitrate d'argent.

Pendant toute la distillation, il se dégage un composé volatil phosphoré, qui donne un précipité marron-brun avec le nitrate d'argent.

Ce précipité, recueilli sur un filtre, lavé, est traité par l'acide nitrique ; il se colore en jaune clair, puis se dissout ; on évapore à sec ; on détruit la partie charbonneuse formée par addition d'acide nitrique, on précipite l'argent à l'état de chlorure ; le liquide évaporé laisse un résidu qui, redissous dans l'acide nitrique, donne un précipité abondant avec le réactif molybdique. Le liquide argentique dans lequel s'est déposé le précipité marron est évaporé, le résidu traité comme ci-dessus donne un précipité jaune environ cinq à six fois moins considérable que celui obtenu avec le précipité marron.

Le produit phosphoré volatil n'est donc pas de l'hydrogène phosphoré.

Le distillat alcoolique possède une réaction alcaline bien que le liquide soumis à la distillation fût acide ; il brunit la solution alcoolique de nitrate d'argent et jaunit celle de bichlorure de mercure. Traité par le sulfure de carbone il abandonne à ce dissolvant une matière grasse, d'odeur repoussante qui renferme du phosphore ; le sulfure de carbone s'empare également d'une substance soluble dans l'eau qui renferme aussi du phosphore.

Dans ces deux corps le phosphore n'est pas à l'état libre.

Le distillat aqueux est faiblement acide ; traité par le sulfure de carbone, il cède à ce dernier une matière grasse, semblable à celle retirée du liquide alcoolique qui ne contient pas de phosphore.

Après le traitement au sulfure de carbone, le distillat aqueux est soumis à deux traitements à l'éther.

L'éther sépare une base volatile inodore possédant les réactions générales des alcaloïdes, et une matière grasse ne renfermant pas de phosphore.

Le liquide aqueux restant contient en faible proportion un composé phosphoré qui se décompose par redistillation en donnant des traces d'hydrogène phosphoré.

---

## Sur les produits phosphorés volatils qui se dégagent pendant la putréfaction lente de l'albumine et du jaune d'œuf.

Par M. F. Selmi.

L'auteur, voulant étudier les produits qui se forment pendant la putréfaction lente des œufs, abandonna pendant six mois dans des cornues, d'une part, de l'albumine d'œufs et, d'autre part, les jaunes correspondants.

Les appareils furent disposés de façon à recevoir les gaz dégagés dans une solution acidulée de nitrate d'argent.

Après six mois, les tubes plongeant dans les solutions argentiques furent enlevés afin de donner accès à l'air dans les cornues.

Les gaz dégagés dans la cornue contenant l'albumine ont produit un précipité noir dans le nitrate d'argent, la cornue s'est recouverte intérieurement d'un sublimé blanc.

Ce sublimé, recueilli, est blanc jaunâtre ; examiné au microscope il paraît formé d'une poudre informe mêlée à des cristaux prismatiques incolores.

Ce mélange analysé contient : du soufre libre, une matière grasse à caractères amidiques, du sulfate, hyposulfite, phosphate et butyrate d'ammoniaque.

Le précipité noir séparé du nitrate d'argent est traité à chaud par l'acide nitrique ou évaporé à sec ; le résidu brun rougeâtre est redissous à chaud dans l'eau régale, on sépare l'argent à l'état de chlorure par addition d'eau distillée, le liquide est évaporé à sec, le résidu est traité par l'acide nitrique, pour détruire la matière organique, on évapore à sec ; le nouveau résidu dissous dans l'acide nitrique, additionné de réactif molybdique, donne un abondant précipité jaune.

Dans la solution argentique, séparée du précipité noir, on constate également la présence d'une petite quantité de phosphore.

La cornue renfermant les jaunes d'œufs n'a pas de sublimé : la partie inférieure du tube plongeant dans le nitrate d'argent s'est recouverte d'un anneau noir surmonté d'un anneau blanc. Ces anneaux détachés sont analysés ; ils contiennent des traces de phosphore.

La solution argentique ne s'est pas troublée pendant la durée de l'opération ; quelques cristaux incolores se sont déposés au fond du récipient.

Cette solution renferme en quantité suffisante un produit phosphoré qui, sans doute, s'est combiné avec le nitrate d'argent.

Le jaune d'œuf putréfié renferme divers produits parmi lesquels une base volatile, contenant du phosphore, qui se dégage quand on soumet à la distillation le jaune d'œuf putréfié rendu alcalin.

---

## De l'accélération que le phosphore et les hypophosphites produisent dans la réaction entre le zinc et l'acide sulfurique.

Par F. Selmi.

L'auteur, cherchant une réaction permettant de constater rapidement la présence d'une petite quantité de phosphore, quand ce métalloïde est en dissolution dans l'alcool, se proposa de mettre la solution alcoolique phosphorée en réaction avec le zinc et l'acide sulfurique, l'hydrogène naissant transformant le phosphore libre en hydrogène qui brûle avec une flamme verte.

Dans une première expérience, l'auteur ajouta quelques gouttes d'une solution alcoolique phosphorée dans un appareil à hydrogène fonctionnant depuis un certain temps ; immédiatement la flamme devint verte, puis le dégagement gazeux devint extrêmement rapide.

L'effet produit ne doit pas être attribué à l'alcool, car, dans une nouvelle expérience, l'auteur constata que l'alcool pur ralentit le dégagement d'hydrogène ; le phosphore, au contraire, même en quantité minime, active la réaction ; en ajoutant dans un appareil en marche de l'eau ayant été en contact vingt-quatre heures avec du phosphore, on constate parfaitement l'accélération.

Pour bien étudier cette question, l'auteur prépara une solution de phosphore, en saturant à chaud de l'alcool absolu. Cette solution renferme exactement 1 gramme de métalloïde pour 360 centimètres cubes de liquide (Ashburton, Thompson).

Cette liqueur servit à préparer par dilution trois solutions renfermant l'une 1 milligramme de phosphore pour 3$^{cc}$.6 d'alcool, une $^1/_{10}$ de milligramme et une $^1/_{100}$ de milligramme de phosphore pour 3$^{cc}$.6 d'alcool.

L'auteur opéra successivement, avec 3$^{cc}$.6 de chaque solution, dans un appareil à hydrogène.

Dans les trois cas la réaction fut accélérée, avec une vigueur décroissante suivant la quantité de phosphore ajoutée ; les gaz dégagés brûlent avec une flamme verte bien distincte même avec $^1/_{100}$ de milligramme de phosphore.

L'auteur fit une série d'essais en employant de l'acide très-étendu et en mesurant le volume des gaz dégagés.

Les essais furent toujours faits comparativement avec 3$^{cc}$.6 d'alcool absolu phosphoré et avec 3$^{cc}$.6 d'alcool absolu pur ; les ballons de même volume étaient chargés avec 4 grammes de zinc pur et 25 centimètres cubes d'eau renfermant $^1/_2$ pour 100 d'acide ; les gaz étaient recueillis dans des éprouvettes graduées.

Les trois solutions renfermant 1 milligramme, $^1/_{10}$ de milligramme et $^1/_{100}$ de milligramme furent ainsi essayées.

Les mêmes expériences furent également faites avec de l'eau à 2 $^1/_2$ pour 100 d'acide.

La grande énergie avec laquelle l'eau phosphorée ancienne réagit fit supposer à l'auteur que non-seulement le phosphore, mais encore les acides formés par sa lente oxy-

dation étaient capables de dégager de l'hydrogène phosphoré avec l'hydrogène naissant. En effet, l'acide hypophosphoreux se comporte comme le phosphore libre.

Pour étudier le pouvoir excitant de l'acide hypophosphoreux comparativement à celui du phosphore, l'auteur prépara trois solutions d'hypophosphite de soude cristallisé pur, renfermant 1 milligramme de phosphore en hypophosphite, une $^1/_{10}$ de milligramme et l'autre $^1/_{100}$ de milligramme. Les expériences furent faites comme précédemment.

---

## Sur quelques substances qui accélèrent la réaction entre le zinc et l'acide sulfurique.

Par F. Selmi.

Dans un nouveau Mémoire, l'auteur fait connaître les intéressants résultats qu'il a obtenus en mettant en réaction avec le zinc et l'acide sulfurique, quelques substances qui, comme le phosphore et les hypophosphites, activent le dégagement d'hydrogène.

L'auteur essaya d'abord l'hydrogène phosphoré ; l'accélération est manifeste.

Les expériences avec l'hydrogène phosphoré furent répétées de diverses manières : en faisant varier le titre de la solution acide, en remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique, en employant du zinc pur et du zinc ayant été plongé dans une solution acide.

De toutes ces expériences, il résulte que la température ambiante, le degré de concentration et l'état du zinc influent sur la rapidité de dégagement ; une température plus élevée, un acide plus concentré et du zinc ayant été attaqué sont autant de conditions activant la réaction.

L'hydrogène phosphoré active également la réaction entre le zinc et les alcalis caustiques.

La solution alcoolique de phosphore agit dans ce cas plus énergiquement que l'hydrogène phosphoré.

L'acide sulfhydrique, gazeux ou en solution, introduit dans un appareil à hydrogène, agit comme l'hydrogène phosphoré.

Après la réaction on trouve du sulfure de zinc en suspension dans le liquide ; dans quelques cas, le sulfure de zinc est accompagné de soufre libre.

Les sels ferreux mis en réaction avec le zinc et l'acide sulfurique accélèrent le dégagement d'hydrogène. Après la réaction on constate sur le zinc la présence d'un dépôt adhérent de fer.

L'auteur fit quelques expériences pour déterminer la cause de l'excitation produite par le phosphore et l'hydrogène phosphoré. Il supposa que pendant la réaction le phosphore, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène sulfuré se condensent en partie sur la surface métallique et forment ainsi avec le métal une infinité de couples voltaïques.

Cette supposition se vérifia, car, dans une série d'expériences, l'auteur constata que : quand le zinc est immergé dans un liquide phosphoré conducteur ou dans une solution d'hydrogène phosphoré, un léger courant électrique prend naissance et se maintient pendant quelques heures. Le zinc retiré de ces solutions, après la cessation du courant, réagit plus vivement avec les acides dilués qu'un zinc semblable plongé simplement dans l'eau distillée pendant un même temps.

Le zinc plongé dans l'eau phosphorée ou dans une solution alcoolique de phosphore, lavé plusieurs fois, possède des propriétés chimiques plus actives que du zinc vierge, mais fournit un courant électrique moins fort que ce dernier.

Si le métal est tenu plusieurs jours dans une solution d'hydrogène phosphoré, il acquiert, outre une plus grande activité chimique, la propriété de donner naissance à un courant plus fort que le zinc vierge, contrairement en cela à ce qui se passe avec le zinc tenu dans l'eau phosphorée ou la solution alcoolique de phosphore.

Les effets galvanométriques obtenus avec les solutions alcalines sont à peu près semblables à ceux obtenus avec les solutions acides.

Le zinc plongé dans l'un ou l'autre des liquides phosphorés retient sur sa superficie du phosphore qui adhère fortement.

Cette substance phosphorée n'est pas enlevée par des lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther, elle résiste à une exposition dans le vide à la température ordinaire, et à chaud à 140° dans un courant d'acide carbonique.

Le sulfure de carbone seul est capable de dissoudre une partie du phosphore adhérent au zinc, le chloroforme en dissout seulement des traces.

Le zinc ayant du phosphore adhérent, agité avec de l'eau au contact de l'air, réagit ; le phosphore s'oxyde et se dissout dans le liquide.

La limaille de zinc introduite dans une atmosphère d'hydrogène phosphoré ne produit pas de contraction de volume, tout en s'emparant d'une petite quantité d'hydrogène phosphoré.

---

## Formation des alcaloïdes dans les cadavres.

Par F. Selmi.

On sait qu'on peut extraire, de la matière cadavérique, des substances possédant les caractères des alcaloïdes végétaux.

L'auteur supposa que ces alcaloïdes prenaient naissance dans la putréfaction des matières protéiques ; il soumit à la putréfaction lente (à l'abri de l'air) de l'albumine d'œufs. Le produit fut traité par l'alcool absolu ; de la solution alcoolique, l'auteur retira deux bases organiques, une volatile et l'autre fixe.

La base volatile possède une réaction alcaline, odeur spéciale ; elle donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate cristallisé déliquescent qui trouble une solution de *tannin*, précipite avec l'acide *iodhydrique ioduré* sans cristalliser ; précipite abondamment avec le tétrachlorure de platine ; en solution sulfurique donne un précipité jaune cristallisé avec *le chlorure d'or* ; elle ne possède pas des propriétés toxiques.

L'alcaloïde fixe forme un chlorhydrate cristallisé en aiguilles ramifiées incolores, facilement décomposable quand on concentre sa solution ; saveur piquante qui engourdit la langue ; fortement toxique : 30 milligrammes de chlorhydrate injectés dans une grenouille donnent rapidement la mort avec des phénomènes analogues à ceux que le curare provoque.

Il possède les caractères généraux des alcaloïdes ; il donne avec l'acide iodhydrique ioduré un composé cristallisé en longues aiguilles brunes.

La découverte d'un alcaloïde toxique, soluble dans l'éther, parmi les produits de la putréfaction de l'albumine, indique le mode de formation des ptomaines vénéneuses, et permettra d'en préparer en quantité suffisante pour étudier complétement leurs propriétés.

L'auteur espère que l'étude des divers produits qui se forment dans la décomposition de l'albumine, sans l'intervention de l'oxygène et des germes atmosphériques, ni des réactifs violents, acide sulfurique, baryte, etc., permettra d'éclaircir la constitution des matières protéïques.

Il n'est pas impossible que ces alcaloïdes toxiques se forment, non seulement par putréfaction, mais encore dans l'économie animale alors qu'à certaines influences succède une altération plus ou moins profonde de quelques organes ; de là peuvent dériver des empoisonnements internes assez pernicieux prour produire la mort.

# SUR LA NARCOTINE, LA COTARNINE ET L'HYDROCOTARNINE (1)

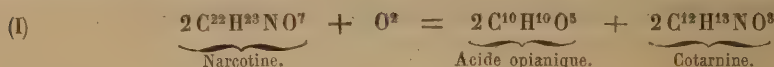
Par G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright, D. Sc. (Lond.),

Lecteur de chimie à l'École de médecine de l'hôpital de Sainte-Marie (2).

## PREMIÈRE PARTIE

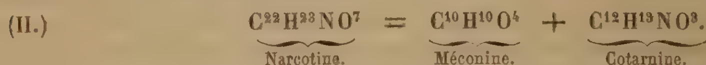
(juillet 1875)

Au cours d'une série d'expériences sur la narcotine, commencées par *feu* le docteur Matthiessen, en collaboration avec G.-C. Foster, et terminées conjointement avec l'un de nous (3), il a été prouvé que les formules de la narcotine et de la cotarnine sont respectivement $C^{22}H^{23}NO^7$ et $C^{12}H^{13}NO^3$, et que la première de ces deux bases donne naissance à la seconde en même temps qu'à l'acide opianique, sous l'influence des agents oxydants, conformément à l'équation :



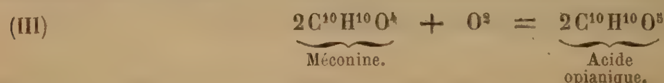
$$\text{(I)}\quad \underbrace{2C^{22}H^{23}NO^7}_{\text{Narcotine.}} + O^2 = \underbrace{2C^{10}H^{10}O^5}_{\text{Acide opianique.}} + \underbrace{2C^{12}H^{13}NO^3}_{\text{Cotarnine.}}$$

Il a semblé probable que cette réaction s'accomplit en deux périodes distinctes ; car il a été démontré que la narcotine, chauffée avec de l'eau dans un tube scellé à la température de 150 degrés, ou maintenue longtemps à l'ébullition, produit de la méconine et une base dont les propriétés ressemblent à celles de la cotarnine. Le sel de platine de cette base présente la composition centésimale du platinochlorure de cotarnine, Il y a donc lieu de penser que la narcotine se dédouble d'abord en méconine et en cotarnine, en vertu de la réaction suivante :

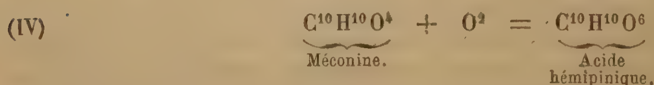


$$\text{(II.)}\quad \underbrace{C^{22}H^{23}NO^7}_{\text{Narcotine.}} = \underbrace{C^{10}H^{10}O^4}_{\text{Méconine.}} + \underbrace{C^{12}H^{13}NO^3}_{\text{Cotarnine.}}.$$

L'oxydation partielle ou totale de la méconine donnerait ensuite de l'acide opianique (et parfois de l'acide hémipinique) si le liquide contient des agents oxydants, tels que le perchlorure de fer ou de platine, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'acide nitrique, etc. ; ainsi :



$$\text{(III)}\quad \underbrace{2C^{10}H^{10}O^4}_{\text{Méconine.}} + O^2 = \underbrace{2C^{10}H^{10}O^5}_{\text{Acide opianique.}}$$



$$\text{(IV)}\quad \underbrace{C^{10}H^{10}O^4}_{\text{Méconine.}} + O^2 = \underbrace{C^{10}H^{10}O^6}_{\text{Acide hémipinique.}}$$

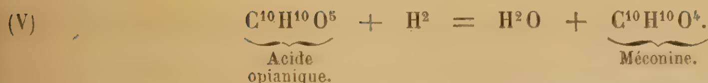
Blyth et Anderson avaient déjà montré que l'acide opianique et la cotarnine se forment par l'action de certains agents oxydants sur la narcotine, et le dernier de ces deux chimistes avait obtenu de la méconine en faisant réagir de l'acide nitrique sur la narcotine.

Cependant Matthiessen et Foster ont trouvé que la méconine ne peut se transformer directement par oxydation en acide opianique ni en acide hémipinique, bien que l'hydrogène naissant réduise sans difficulté l'acide opianique en méconine, conformément à l'équation :

(1) Nous avons attendu que l'auteur eût terminé ses recherches pour publier d'un seul coup le travail complet. Dr Q.

(2) *Journal of the chemical Society*, 1875, 1876, 1877.

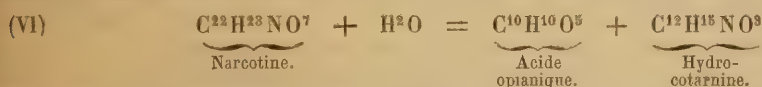
(3) *Philosophical Transactions*, 1863, p. 345 ; 1867, p. 657 ; 1869, p. 661 et 667 ; *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 55 ; t. XII, p. 501 ; t. XVI, p. 39 ; t. XVII, p. 337 ; t. XVIII, p. 340.



(V) $\underbrace{C^{10}H^{10}O^{5}}_{\text{Acide opianique.}} + H^{2} = H^{2}O + \underbrace{C^{10}H^{10}O^{4}}_{\text{Méconine.}}.$

Des expériences ultérieures ont également prouvé que la méconine ne peut fournir d'acide opianique ni d'acide hémipinique, par la réaction du chlorure de platine, du chlorure de fer, du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, de l'oxygène électrolytique, du permanganate de potasse (acide ou alcalin), du bioxyde de baryum seul ou additionné d'acide sulfurique, du bichromate de potassium, etc., etc. (Matthiessen et Wright).

De plus, Hesse a récemment prouvé (1) que les liqueurs-mères provenant du traitement de l'opium effectué en vue d'en extraire les alcaloïdes, contiennent une base appelée par lui *hydrocotarnine* et possédant la formule $C^{12}H^{15}NO^{3}$ ; ayant obtenu une petite quantité d'une base similaire, par l'action de l'eau de baryte sur la narcotine, Hesse conclut que l'action de l'eau, etc., sur la narcotine est probablement exprimée non par l'équation (II), mais par l'équation suivante :



(VI) $\underbrace{C^{22}H^{23}NO^{7}}_{\text{Narcotine.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{10}H^{10}O^{5}}_{\text{Acide opianique.}} + \underbrace{C^{12}H^{15}NO^{3}}_{\text{Hydrocotarnine.}}$

Hesse, toutefois, ne donne pas de résultats numériques à l'appui de son opinion ; et, à la lecture de son mémoire, il ne semble pas qu'il ait isolé de l'acide opianique par une réaction de ce genre, ni qu'il ait distinctement prouvé que la base ainsi formée fût réellement de l'hydrocotarnine. D'autre part, la méconine due à la réaction de l'eau sur la narcotine a été analysée par Matthiessen et Wright, ainsi que le sel de platine de la base de même provenance. Il ne semble pas que les détails de ces expériences aient été connus de Hesse, car les noms des auteurs sont mal cités par lui.

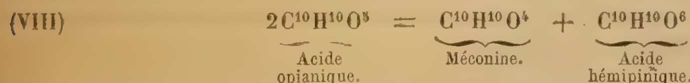
Il n'est cependant pas impossible que la base ainsi formée par l'action de l'eau sur la narcotine soit réellement de l'hydrocotarnine, car cette base ressemble à la cotarnine sous beaucoup de rapports, et le dosage du platine dans les sels que l'une et l'autre forment avec ce métal donne des résultats semblables à 0.11 pour 100 près.

Si les vues de Hesse sont correctes, la production de l'acide opianique et de la cotarnine, par la réaction des agents oxydants sur la narcotine, doit se diviser en deux phases indiquées par l'équation (VI) et la suivante :

(VII) $\underbrace{2C^{12}H^{15}NO^{3}}_{\text{Hydrocotarnine.}} + O^{2} = 2H^{2}O + \underbrace{2C^{12}H^{13}NO^{3}}_{\text{Cotarnine.}},$

dont la somme est représentée par l'équation (I), qui peut aussi être considérée comme le total de (II) et (III).

On peut donc concevoir de deux manières différentes la production de la méconine par la narcotine : ou bien l'acide opianique est réduit à l'état de méconine par les produits de décomposition de l'hydrocotarnine, laquelle est généralement détruite pendant la réaction, ou bien cet acide se dédouble en méconine et en acide hémipinique, conformément à la réaction qui a lieu (Matthiessen et Foster l'ont démontré) quand on chauffe de l'acide opianique avec une solution de potasse très-concentrée :



(VIII) $\underbrace{2C^{10}H^{10}O^{5}}_{\text{Acide opianique.}} = \underbrace{C^{10}H^{10}O^{4}}_{\text{Méconine.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^{6}}_{\text{Acide hémipinique.}}$

Les expériences suivantes ont été faites pour jeter quelque lumière sur cette question, pour décider si la première action de l'eau et des solutions alcalines sur la narcotine est celle indiquée par l'équation (II) et conforme aux suppositions de Matthiessen et Wright, ou celle représentée par la réaction (VI) et considérée comme probable, mais nullement

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supplémentaire VIII, p. 261.

démontrée par Hesse. Le résultat général de nos essais est de prouver que la dernière hypothèse est la seule admissible en l'état actuel de nos connaissances.

La narcotine qui a servi à ces recherches nous a été obligeamment fournie par M. Macfarlan, d'Edimbourg, auquel nous avons déjà de grandes obligations pour de semblables gracieusetés.

### CONVERSION DE LA COTARNINE EN HYDROCOTARNINE

La cotarnine pure a été préparée par le procédé qu'ont indiqué Matthiessen et Forster : ajouter graduellement et vite à une solution bouillante de 2 parties de narcotine dans 30 parties d'eau et 3 d'acide sulfurique, 3 parties de bioxyde de manganèse à 60 pour 100. Après refroidissement et repos de quelques heures, on filtre le liquide pour en séparer l'acide opianique qui a cristallisé, on neutralise la solution approximativement avec de la chaux et on la rend alcaline avec du carbonate de soude. Le liquide filtré contient toute la cotarnine. Matthiessen et Foster recommandent d'évaporer ce liquide, de séparer les cristaux de sulfate de sodium et de précipiter la cotarnine par la potasse caustique concentrée. Cependant nous avons trouvé que l'on obtient un précipté plus abondant et plus pur, en se bornant à précipiter la solution alcaline par une solution très-concentrée de soude caustique, en évitant l'évaporation qui semble décomposer une partie de la cotarnine. Après avoir séparé de la cotarnine par filtration le liquide très-alcalin ainsi obtenu, on peut le neutraliser au moyen d'acide sulfurique, l'évaporer, le laisser reposer pour faire cristalliser le sulfate de sodium, le traiter de nouveau de la même manière et finalement le reprécipiter par la soude caustique. On récupère ainsi un peu plus de cotarnine, mais il est plus facile de transformer le précipité alcalin en hydrocotarnine par la méthode ci-dessous décrite. Dans quelques cas, on n'obtient que très-peu de substance.

La cotarnine, ainsi précipitée, est lavée avec de l'eau, desséchée et dissoute dans la benzine bouillante ; la solution filtrée à chaud dépose peu à peu, en se refroidissant, des cristaux jaunes de cotarnine retenant en solution une substance résineuse brun rougeâtre et d'autres produits secondaires. Il faut avoir soin de prendre de la benzine dont le point d'ébullition soit aussi bas que possible, car la cotarnine se décompose facilement quand on la chauffe quelque temps à 100 degrés. De cette manière, 100 grammes de narcotine fournissent plus de 20 grammes de cotarnine cristallisée ; 2 ou 5 grammes de cette dernière base sont retenus en solution avec d'autres substances par la benzine ; 2 ou 3 grammes restent dans la liqueur potassique. La quantité de cotarnine exigée par la théorie est de 57 grammes. Il se perd donc une grande quantité de matière dans des réactions secondaires. La meilleure manière de récupérer l'hydrocotarnine restée dans la benzine est d'agiter ces liqueurs mères avec de l'acide chlorhydrique et de traiter de la manière qui va être décrite ci-dessous la solution impure de cotarnine dans l'acide chlorhydrique.

Les cristaux de cotarnine que la benzine a laissé déposer sont, en général, chimiquement purs, sauf une trace de matière colorante. On peut la faire disparaître par dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation fractionnée au moyen de la potasse caustique, dissolution dans l'éther et évaporation spontanée. On obtient ainsi des cristaux parfaitement blancs, lorsque la cotarnine primitive n'a pas été surchauffée ; mais si l'on obtient en premier lieu une cotarnine très-impure, il est très-difficile de faire disparaître toutes traces de matière colorante.

Que la cotarnine ait été dissoute dans la benzine bouillante ou dans l'éther à 15 degrés, ses cristaux présentent la même composition :

$$C^{12}H^{13}NO^{3}.\ H^{2}O$$

On ne peut chasser l'eau de cristallisation sans produire une décomposition sensible. Les cristaux purs ne fondent pas dans un tube capillaire au-dessous de 120 degrés environ (à moins qu'on ne le maintienne quelques minutes dans le bain chaud) ; mais quand on les expose pendant quelque temps à une température de 100 degrés seulement, ils se ramollissent en formant un liquide visqueux ; il se développe en même temps une coloration intense. Il semble donc que cette eau ne soit pas de l'eau de cristallisation, d'autant

plus qu'elle ne se trouve pas dans les cristaux déposés par la benzine après ébullition ; mais on ne la rencontre pas dans le sel de platine desséché à 15 degrés, au-dessus de l'acide sulfurique.

Nous avons analysé les cristaux formés dans la benzine, dans l'éther après une seule cristallisation, dans l'éther après deux cristallisations. $CO^2$ trouvé correspondait pour ces divers cristaux respectivement à 60.74, 60.89 et 60.77 pour 100 de C, le nombre calculé pour la formule $C^{12}H^{15}NO^3.H^2O$ étant 60.76 pour 100. $H^2O$ trouvé correspondait à 6.78, 6.66 et 6.73 pour 100 de H, les nombres calculés pour la formule précédente étant 6.78, 6.66 et 6.73.

Le sel de platine n'a pas éprouvé de perte de poids appréciable, quand on l'a chauffé à l'étuve pendant quelques heures après l'avoir desséché complétement au-dessus de l'acide sulfurique à la température ordinaire. (Matthiessen et Foster n'avaient pas pu obtenir de résultats constants avec le sel de platine desséché à 100 degrés.) Nous avons trouvé pour le Pt 23.23 et 23.28 pour 100, la proportion déduite de la formule $(C^{12}H^{13}NO^3, HCl)^2 PtCl^4$ étant 23.23 pour 100.

La cotarnine pure ainsi préparée a été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et traitée avec du zinc granulé additionné de temps en temps d'acide chlorhydrique en quantité strictement suffisante pour produire une effervescence appréciable. Quand le liquide est trop concentré, il se précipite une épaisse masse de cristaux blancs consistant en une combinaison double de chlorure de zinc et de cotarnine avec le chlorure de zinc et d'hydrocotarnine.

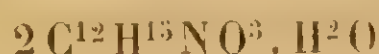
On peut éviter cette précipitation en ajoutant un peu d'eau ou en chauffant doucement le liquide. Il ne faut pas lui appliquer une grande chaleur, parce que la cotarnine et l'hydrocotarnine se décomposent aisément toutes deux à 100 degrés. Au bout de deux ou trois jours, la cotarnine est complétement convertie en hydrocotarnine, conformément à la réaction :

$$(IX)\qquad \underbrace{C^{12}H^{13}NO^3}_{\text{Cotarnine.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^{15}NO^3}_{\text{Hydrocotarnine.}}$$

On verse le produit dans un grand excès d'ammoniaque, de manière à dissoudre tout l'hydrate de zinc, et on agite vivement avec de l'éther le liquide trouble ainsi obtenu. Les extraits éthérés forment, après concentration et par évaporation spontanée, de beaux prismes qui ont souvent 1 pouce de long. Ces prismes ressemblent, sous tous les rapports, à l'hydrocotarnine de Hesse. Ils sont facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine et peuvent aisément cristalliser au sein de ces dissolvants. Après des cristallisations répétées, ils fondent à 55 degrés ; mais en présence d'une petite impureté, leur point de fusion s'abaisse de quelques degrés. (Hesse a trouvé 50 degrés.) Ils perdent leur eau de cristallisation à 60 degrés, en formant un liquide oléagineux qui reste longtemps après le refroidissement sans se solidifier. L'acide sulfurique réagit sur eux en faisant apparaître les colorations décrites par Hesse. (La solution présente une teinte jaune et devient rouge carmin quand on la chauffe ; bientôt apparaissent des raies violettes ou pourpres et, quand on continue à chauffer, le liquide ne tarde pas à prendre une couleur rouge pourpre sale.)

100 parties de cotarnine cristallisée peuvent fournir à peu près 85 parties d'hydrocotarnine brute ; le rendement théorique serait de 97.

Les cristaux présentent la composition :



$$2C^{12}H^{15}NO^3.H^2O$$

Cette substance ayant été dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique, il s'est produit un chlorhydrate très-soluble ayant pour composition :

$$C^{12}H^{15}NO^3, HCl, H^2O$$

Hesse attribue aux cristaux desséchés à l'air la formule :

$$C^{12}H^{15}NO^3.HCl.1\,{}^1/_2H^2O.$$

D'après nos observations, les dernières traces d'humidité interstiticlle ne se dégagent qu'avec une extrême lenteur, même quand les cristaux ont été réduits en poudre fine. Nous avons fait deux dosages ; Hesse n'en a fait qu'un. Notre formule exige 6.53 pour 100. L'un de nos spécimens, desséché à 100 degrés, a perdu 7.08 pour 100. Le second, égoutté sur le filtre à succion, exposé à l'air jusqu'à ce que son poids eût cessé de diminuer et finalement trituré en une poudre fine, a perdu, à 100 degrés, 6.89 pour 100.

De ces essais, il résulte que la cotarnine est aisément convertie en hydrocotarnine par l'hydrogène naissant ; par conséquent, la présence de la méconine et de l'hydrocotarnine dans les liqueurs que l'on obtient en traitant l'opium pour en extraire la nicotine, peut également bien s'expliquer par l'une et par l'autre des deux hypothèses relatives à la première décomposition de la narcotine; car, si l'équation (II) représentait la première action, la cotarnine produite par cette première action serait réduite par les matières organiques à l'état d'hydrocotarnine, tandis que si c'est l'équation (VI) qui représente la première action, les mêmes substances réductrices transformeraient l'acide opianique en méconine.

Pour préparer de l'hydrocotarnine pure, il n'est pas nécessaire de purifier la cotarnine dont on se sert. Ainsi on peut se servir de la solution de potasse caustique dont on a précipité la cotarnine ou du chlorhydrate acide impur provenant comme ci-dessus des liqueurs-mères que l'on a obtenues en faisant cristalliser la cotarnine dans la benzine. On ajoute assez d'acide et de zinc pour produire un faible dégagement d'hydrogène, et l'on abandonne le tout au repos soit à la température ordinaire, soit à une douce chaleur pendant deux ou trois jours, en ajoutant de l'acide de temps en temps pour entretenir le dégagement d'hydrogène. On ajoute enfin un grand excès d'ammoniaque et l'on agite le tout avec de l'éther. Si l'on ne dispose que de petites quantités d'hydrocotarnine, il est difficile de les faire recristalliser dans l'éther ou dans la benzine, à cause de leur grande solubilité. Dans ce cas ou lorsque l'on a obtenu une hydrocotarnine impure cristallisant difficilement, il faut convertir la base en chlorhydrate, en ajoutant de l'acide chlorhydrique et laissant reposer au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se soit formé un magma assez épais de cristaux. On les presse bien dans du papier buvard, on les dissout dans l'eau, on les reprend par l'ammoniaque et l'éther.

On laisse la solution éthérée s'évaporer spontanément, et l'hydrocotarnine cristallise sans difficulté. Il n'est pas nécessaire de séparer la cotarnine du produit de la réaction de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sur la narcotine. La liqueur séparée de l'acide opianique par filtration, traitée par le zinc et par l'acide, forme une quantité considérable d'hydrocotarnine presque pure. Il y a un fait qui, dans ce cas, augmente uu peu la production : c'est que l'hydrocotarnine se forme en petite quantité pendant la décomposition de la narcotine opérée de cette manière, mais qu'elle est pour la plus grande partie séparée par le carbonate de soude et, par conséquent, retenue dans le précipité de sulfate de calcium, etc., obtenu par la méthode ci-dessus décrite de préparation de la cotarnine. Le petit résidu retenu par le carbonate de sodium est complétement séparé de la cotarnine par cristallisation au sein de la benzine, car la différence de solubilité est très-grande.

Ce précipité de sulfate de calcium a été examiné en plusieurs occasions, et l'*on a toujours trouvé qu'il contenait de l'hydrocotarnine* ; on peut en extraire cette base.

A cet effet, on le dessèche, on le fait bouillir avec de l'alcool, on le filtre, on évapore l'excès d'alcol, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique étendu, on le précipite par l'ammoniaque et on le traite par l'éther. Quand on a traité, au début, de grandes quantités de narcotine, l'hydrocotarnine cristallise par évaporation spontanée de l'éther ; quand il ne reste qu'un résidu sirupeux, on peut ordinairement le faire cristalliser en mettant un petit cristal d'hydrocotarnine en contact avec lui ; on peut ainsi purifier l'hydrocotarnine en passant par l'intermédiaire du chlorhydrate.

L'hydrocotarnine cristallisée, ainsi préparée, bouillait à 52 degrés.

100 grammes de narcotine peuvent fournir ainsi 2 ou 5 grammes d'hydrocotarnine presque pure.

On voit donc qne l'hydrocotarnine est un produit normal de l'oxydation de la narco-

tine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Par conséquent les réactions (II) et (III) n'expriment pas le changement subi par la narcotine ; car, indépendamment de cette circonstance que la réaction (III) ne se produit pas avec la méconine (sinon avec la méconine à l'état naissant), on ne peut pas supposer que, dans le ème liquide contenant des substances oxydantes, la méconine se transforme en acide opianique par oxydation et la cotarnine en hydrocotarnine par réduction.

Cette production d'hydrocotarnine pendant l'oxydation de la narcotine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique a été observée par Matthiessen et par l'un de nous, il y a quelques années, mais les auteurs de cette observation ont supposé que ce corps était tout simplement de la cotarnine, ne contenant que la moitié de la quantité ordinaire d'eau de cristallisation et l'ont décrit à ce point de vue dans les *Phil. Trans.*, 1869, p. 667. La substance ainsi obtenue s'est séparée par le repos de la solution de cotarnine, additionnée de carbonate de sodium, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus. Malheureusement, les cahiers de Notes contenant les détails de cette expérience et de beaucoup d'autres ont été perdus à l'époque du décès de M. Matthiessen.

Les cristaux contenaient la quantité d'eau de cristallisation correspondant à l'hydrocotarnine (trouvé 4.16 pour 100 ; calculé 3.9 pour 100) ; ils fondaient au-dessous de 60 degrés ; ils se volatilisaient en partie quand on continuait à chauffer à 100, et ils se dissolvaient faiblement dans l'alcol froid et dans l'éther.

### ACTION DES AGENTS OXYDANTS SUR L'HYDROCOTARNINE

On a fait bouillir de l'hydrocotarnine pure avec 15 parties d'eau, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie $^1/_2$ de bioxyde de manganèse (proportions observées dans la préparation de la cotarnine au moyen de la narcotine). Le bioxyde de manganèse a été vivement ajouté pendant l'ébullition. Il s'est produit une très-forte effervescence et la couleur du liquide s'est foncée considérablement. Après refroidissement, le liquide a été neutralisé à peu près au moyen de chaux éteinte et l'on a ajouté un excès de carbonate de soude. Le liquide filtré a formé avec une solution concentrée de soude caustique un précipité consistant en cotarnine mélangée avec beaucoup de matière colorante : après deux cristallisations dans la benzine, la cotarnine presque pure a été isolée de cette substance.

Ce produit présentait toutes les propriétés de la cotarnine et était évidemment ce corps : par conséquent, il est manifeste que l'action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sur la narcotine est précisément celle qui aurait lieu si la réaction était conforme aux équations (VI) et (VII), c'est-à-dire que l'hydrocotarnine formée d'abord par la réaction (VI) se transforme tout à coup et presque en totalité (mais pas tout à fait) en cotarnine et en produits de décomposition.

Le perchlorure de fer agit sur l'hydrocotarnine de la même manière ; cependant on obtient un produit beaucoup plus pur. Quand on fait bouillir l'hydrocotarnine pendant quatre ou cinq heures avec un grand excès de perchlorure de fer légèrement acide, il se forme beaucoup de chlorure ferreux et il s'ensuit une déshydrogénisation presque complète.

En ajoutant un excès de carbonate de sodium au liquide, en filtrant, concentrant par évaporation après avoir légèrement acidulé par l'acide sulfurique, et en précipitant finalement par une solution concentrée de potasse caustique, on obtient un précipité cristallin qui, après une cristallisation dans la benzine, fournit de la cotarnine presque pure.

On peut aussi préparer la cotarnine au moyen de l'hydrocotarnine, en traitant une solution de la base dans un excès d'acide sulfurique étendu de son propre poids de bichromate de potassium. Il n'y a pas de réaction immédiate à froid, mais le liquide abandonné au repos devient vert. En ajoutant de l'ammoniaque et en filtrant, on obtient un liquide alcalin dont on peut extraire la cotarnine, par agitation avec l'éther. Si la solution primitive n'est pas étendue, il se forme un précipité de chromate d'hydrocotarnine qui n'est pas facilement attaquable. On favorise considérablement la réaction en chauffant le liquide.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR LA NARCOTINE

20 grammes de narcotine ont été chauffés à l'ébullition avec 2 litres d'acide chlorhydrique étendu et de la grenaille de zinc, pendant quatre jours (environ 8 heures d'ébullition modérée chaque jour). On a ensuite ajouté de l'ammoniaque en excès, et l'on a filtré le tout sur du calicot épais. Le liquide filtré a cédé à l'éther une quantité sensible d'hydrocotarnine bouillant à 54°.5.

Le précipité ammoniacal a été dissous dans l'acide chlorhydrique et traité par l'éther. On a extrait ainsi une petite quantité de méconiue, que l'on a facilement reconnue à ses caractères physiques (et spécialement à son point d'ébullition situé au-dessous de 100° centigrades); mais point d'acide opianique. Des produits de la réaction on n'a pu extraire que de la narcotine inaltérée. Il semble donc probable que la narcotine, au contraire de la cotarnine, ne se combine pas avec l'hydrogène naissant.

La production de la méconine et de l'hydrocotarnine de cette manière est donc, comme on l'a établi plus haut, aussi possible par la réaction (II) ou (VI) que la première action.

ACTION DE L'EAU DE BARYTE BOUILLANTE SUR LA NARCOTINE

On a fait bouillir de la narcotine avec assez d'eau de baryte pour donner une solution claire, après des temps de chauffage différents; un tube condensateur incliné de bas en haut était relié au récipient. Il s'est dégagé de la méthylamine et il s'est formé plus ou moins de carbonate de baryum, selon la durée de l'ébullition. On a traité le produit de la réaction comme il suit, pour y rechercher la méconine, l'acide opianique, la cotarnine et l'hydrocotarnine. On a versé de l'acide sulfurique en léger excès dans le liquide refroidi, et l'on a agité la liqueur filtrée avec de l'éther. Il s'est dissous de la méconine, mais pas de trace d'acide opianique. On a alors ajouté de l'ammoniaque en excès, et l'on a repris par l'éther la liqueur filtrée. En faisant bouillir de 20 à 50 grammes de narcotine pendant huit, vingt-quatre et deux cents heures de suite, on n'a découvert ni cotarnine, ni hydrocotarnine. Hesse a trouvé dans le produit de l'action de l'eau de baryte, une petite quantité d'une base ressemblant à l'hydrocotarnine; il est très-probable, d'après les expériences décrites plus loin, que de l'hydrocotarnine se forme réellement ainsi, mais que cet alcaloïde est décomposé par l'eau de baryte beaucoup plus facilement qu'il ne l'est par l'eau ordinaire.

La méconine ainsi obtenue présentait tous les caractères physiques de la méconine ordinaire. L'analyse élémentaire a confirmé ces indications.

On a, dans une expérience, neutralisé la solution de baryte par l'acide chlorhrydrique, et le liquide acide, abndonné à lui-même, a laissé déposer des cristaux de chlorhydrate de narcotine contenant :

$$C^{22}H^{23}NO^7.HCl.4H^2O.$$

Ces cristaux, desséchés jusqu'à constance de poids, n'ont perdu que $3H^2O\ ^1/_2$.

ACTION DE L'EAU SUR LA NARCOTINE

On a répété les expériences de Matthiessen et Wright, et l'on a recherché avec soin, dans les produits de la réaction, la méconine, l'acide opianique, l'acide hémipinique, la cotarnine et l'hydrocotarnine. On a chauffé de la narcotine, dans des tubes scellés, à 140-150 degrés pendant plusieurs heures avec assez d'eau pour la recouvrir; on refroidissait les tubes de sept en sept heures, et on les agitait vivement avant de recommencer à chauffer. La quantité de méconine formée dans une de ces expériences s'est élevée à plus de 20 pour 100 du poids de la narcotine employée. Le rendement théorique, en vertu de l'équation (II), serait de 47 pour 100. En chauffant moins, on a obtenu moins de méconine. On n'a pas pu découvrir de trace d'acide opianique ni d'acide hémipinique, ce qui semble indiquer que la méconine ne provenait pas d'acide opianique formé en vertu de la réaction (VI) et décomposé conformément à la réaction de Matthiessen et Foster (VIII).

Si l'on prolonge la réaction de manière à décomposer toute la narcotine, il est impossible d'extraire du produit une quantité appréciable de cotarnine ou d'hydrocotarnine; mais

si l'on ne chauffe que six ou sept heures à 140°, une petite partie de la base formée échappe à des modifications ultérieures; en dissolvant les contenus de trois tubes (représentant ensemble environ 15 grammes de narcotine) dans de l'acide chlorhydrique étendu, en agitant avec de l'éther pour séparer la méconine, en alcalinisant par l'ammoniaque, filtrant et reprenant le liquide filtré par l'éther, on a dissous quelques centigrammes d'hydrocotarnine. On a purifié cette base en la dissolvant dans l'acide et en la traitant une seconde fois par l'ammoniaque et l'éther. On a enfin obtenu des cristaux de formes et de propriétés identiques à celles de l'hydrocotarnine; ces cristaux bouillaient un peu au-dessus de 50 degrés. Ils ont formé un sel de platine contenant, à 0.22 pour 100 près, la quantité de platine exigée par le platinochlorure d'hydrocotarnine.

On le voit donc, Matthiessen et Wright avaient tort de supposer que la base formée pendant cette réaction fût de la cotarnine; mais on s'expliquera facilement cette erreur, si l'on se rappelle que l'hydrocotarnine était inconnue quand les expériences en question furent publiées et que ces deux bases se ressemblent sous beaucoup de rapports. Les quantités de platine contenues dans leurs platinochlorures respectifs ne diffèrent que de 0.11 pour 100.

Ces expériences montrent donc, comme quelques-unes des précédentes, que lorsque la narcotine se dédouble, sous l'influence de l'eau, à une haute température, on ne peut retirer que de la méconine et de l'hydrocotarnine des produits de ce dédoublement. Ce résultat est également compatible, comme on l'a montré plus haut, avec les réactions (II) et (III) ou (VI) et (VII), considérées comme exprimant les métamorphoses qui se produisent. Quelle que soit du reste l'interprétation adoptée, les produits secondaires agiraient comme agents de réduction.

En résumé, les expériences précédentes prouvent que, si certaines réactions et décompositions de la narcotine ne sont pas incompatibles avec les réactions (II) et (III), il en est d'autres qui ne sont pas du tout en harmonie avec ces équations; d'autre part, les réactions (VI) et (VII) s'accordent parfaitement avec tous les faits connus jusqu'à ce jour. La seule circonstance qui semble contredire cette opinion, c'est qu'Anderson est parvenu à produire de la méconine, en faisant réagir l'acide nitrique sur la narcotine. On ne peut pas supposer, il est vrai, que la méconine provienne, dans ce cas, de la réduction de l'acide opianique; cependant il est facile de supposer qu'elle dérive de l'acide opianique en vertu de la réaction (VIII) (dédoublement en méconine et en acide hémipinique), car Mathiessen et Foster ont prouvé que cette réaction peut avoir lieu dans certaines circonstances, et Anderson a trouvé que l'acide hémipinique est un des produits de la réaction.

## APPENDICE.

### DE L'ACTION PHYSIOLOGIQUE DE LA COTARNINE ET DE L'HYDROCOTARNINE

Quelques expériences préliminaires sur ce sujet ont établi une différence bien tranchée dans l'action de ces deux bases sur divers animaux. On a administré de la cotarnine à des lapins et à des chats, à doses même supérieures à 5 décigrammes, sans produire le moindre effet sur ces animaux. (On injectait sous la peau des poids connus de cette base en solution dans la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire.) D'autre part, des quantités équivalentes d'hydrocotarnine, administrées de la même manière à des animaux de même taille et de même âge ont produit des résultats remarquables. Des doses de 2 $^1/_2$ ou 5 décigrammes ont déterminé chez des chats, des lapins et des cochons d'Inde, des tremblements bien caractérisés qui se sont transformés en violentes convulsions épileptiformes, accompagnées évidemment d'affections plus ou moins graves des organes dessens. Ces convulsions ont été suivies de prostrations musculaires et des alivation. Une dose de 0gr.3 tuait un chat en dix minutes; pour un cochon d'Inde la moitié de cette dose suffisait. Cependant, 0gr.5 d'hydrocotarnine n'ont pas tué un lapin adulte; les symptômes étaient un peu moins graves que ceux observés dans d'autres circonstances, mais ils étaient de même nature. Cette différence dans le mode d'action de la base prove-

nait peut-être de ce que la taille du lapin était plus grande que celle des autres animaux soumis à la même expérience.

De ces essais il résulte que l'addition de l'hydrogène à la cotarnine convertit une base en apparence inerte en une substance très-active.

Les différences sont bien plus grandes entre les effets physiologiques qu'entre les propriétés physiques et chimiques.

---

## DEUXIÈME PARTIE

(FÉVRIER 1876.)

### § 1. — Action de l'eau sur le chlorhydrate de narcotine

Quand on dissout la narcotine dans 50 parties d'eau bouillante contenant aussi peu d'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire pour la dissolution complète (deux ou trois équivalents environ) et qu'on laisse refroidir le liquide, il finit par se déposer des cristaux soyeux, tout à fait différents des cristaux de chlorhydrate de narcotine normal, et contenant moins de chlore; si l'on fait recristalliser ces cristaux ou si l'on dissout dans l'eau chaude le chlorhydrate normal et qu'on laisse refroidir la solution, il se sépare des cristaux encore plus basiques, dont la composition se raproche de $7\bar{N}$, HCl ($\bar{N}$ représentant la narcotine, $C^{22}H^{23}NO^7$). Bien que facilement dissous par l'eau bouillante, ces cristaux ne sont que peu altérés par des cristallisations ultérieures, le produit, après plusieurs cristallisations, ayant approximativement la composition $8\bar{N}$, HCl.

Des expériences que nous avons faites, (1) il résulte que le chlorhydrate de narcotine comme le chlorhydrate de narcéine, se dédouble en sels basiques et en acide chlorhydrique par l'action de l'eau chaude, tandis qu'une portion de chlore est retenue avec une force comparativement considérable.

### § 2. — Action de l'iodure d'éthyle sur l'hydrocotarnine

En chauffant de l'hydrocotarnine à 100 degrés avec un excès d'iodure d'éthyle et d'alcool absolu, on obtient un produit qui, en refroidissant, devient une masse cristalline. Les cristaux recristallisés dans de l'acool à 80 pour 100 ont formé des tablettes micacées d'un blanc de neige, devenant jaunâtres par exposition à l'air; secs, ils étaient apparemment anhydres, car ils n'ont perdu que quelques dixièmes pour 100 à 100 degrés. D'après $CO^2$, $H^2O$ et AgI obtenus, ils ont pour formule:

$$C^{12}H^{15}NO^3.C^2H^5I.$$

Ces cristaux n'étaient que peu solubles dans l'eau, mais ils se dissolvaient plus facilement dans l'acool, surtout à chaud.

En agitant avec de l'eau et de l'hydrate d'argent fraîchement préparé, on a obtenu une solution aqueuse fortement alcaline. Cette solution précipitait les métaux lourds (c'est-à-dire les sels de plomb et de mercure); elle absorbait l'acide carbonique de l'air; elle donnait, par évaporation spontanée, des cristaux que l'eau et l'alcool dissolvaient facilement, mais que l'acool précipitait de cette dernière solution. Ces cristaux étaient apparemment le carbonate, car ils faisaient fortement effervescence avec l'acide chlorhydrique, ils précipitaient le nitrate de baryum à l'ébullition et donnaient à l'analyse, après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, des quantités de $CO^2$ et de $H^2O$ correspondant à:

$$(C^{12}H^{15}NO^3C^2H^5)^2CO^3.4H^2O$$

Par agitation avec de l'eau et du chlorure d'argent (fraîchement précipité), l'éthylo-iodure formait l'éthylo-chlorure. Ce dernier se séparait, par évaporation spontanée, en cristaux penniformes qui, après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, fondaient à 100 degrés

---

(1) Voir le texte anglais, février 1876, p. 165.

en une masse vitreuse, devenant cristalline par le refroidissement et par le repos. Le chlore, dosé par la méthode volumétrique, correspondait à :

$$C^{12}H^{15}NO^{3}, C^{2}H^{5}Cl.$$

Le sel de platine formé à l'aide de l'éthylo-chlorure contenait une quantité de métal correspondant à :

$$(C^{12}H^{16}NO^{3}, C^{2}H^{5}Cl)^{2}PtCl^{4}.$$

Pour voir si les cristaux formés par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'hydrocotarnine sont réellement l'éthylo-iodure d'une nitrile-base, ou un composé analogue à l'hydriodure d'éthylamine, on les a dissous dans l'alcool absolu chaud, et on les a agités avec de l'hydrate d'argent, fraîchement précipité, bien lavé au préalable avec de l'alcool; le liquide alcoolique filtré a été versé, avec un grand excès d'iodure d'éthyle, dans un tube que l'on a scellé, et l'on a chauffé le tout à 100 degrés pendant vingt minutes; le produit, en se refroidissant, a déposé des cristaux qui étaient simplement l'éthylo-iodure primitif et non l'éthyle-iodure d'éthyle-hydrocotarnine.

Il résulte de là que l'hydrocotarnine est une nitrile-base, et par conséquent que la conversion de la cotarnine en hydrocotarnine par addition de $H^2$ est une réaction parallèle à celle qui transforme l'acétylène en étylène et non à celle par laquelle l'acide cyanhydrique devient de la méthyle-amine; en d'autres termes l'hydrocotarnine ne contient pas dans sa formule le groupe $NH^2$ ni le groupe $NH$.

## § 3. — Action de l'iodure d'éthyle sur la narcotine.

How a déjà trouvé (1) que, quand on traite la narcotine et la cotarnine par l'iodure d'éthyle, il se produit des composés iodés non cristallisables, au moyen desquels on peut produire, par l'action du nitrate d'argent, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine, des sels de platine ayant à peu près la composition du platino-chlorure de narcotine et de cotarnine respectivement; How concluait de là que les éthyle-iodures de narcotine et de cotarnine ne se forment pas ainsi, mais que l'iodhydrate seul se produit par la décomposition de l'iodure d'éthyle employé. Cependant, en répétant les expériences de How, nous avons été conduits à des conclusions entièrement différentes.

La narcotine, quand on la chauffe à 100 degrés pendant une demi-heure avec de l'alcool absolu ou un léger excès d'iodure d'éthyle, forme, comme How l'a annoncé, un liquide clair, dont se séparent, pendant le refroidissement et le repos, des cristaux de narcotine inaltérée; si cependant on emploie un grand excès d'iodure d'éthyle (trois ou quatre fois la quantité théorique) et que l'on prolonge l'action pendant deux heures à 100 degrés dans un tube scellé, toute la narcotine se transforme parfaitement en éthyle-iodure, et il ne se sépare que de l'eau pendant le refroidissement et le repos.

Par exposition à l'air, le liquide se dessèche en une masse qui ressemble à un vernis. Une partie de la solution alcoolique a été soumise à la précipitation fractionnée, par addition d'eau; nous avons ainsi obtenu des masses goudronneuses, incolores. Les nombresobtenus par transformation de l'acide d'iodure d'argent conduisent à la formule :

$$C^{22}H^{23}NO^{7}.C^{7}H^{5}I$$

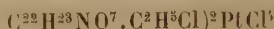
plutôt qu'à :

$$C^{22}H^{23}NO^{7}.HI.$$

En agitant cet éthyle-iodure non cristallin avec de l'eau et de l'hydrate d'argent fraîchement précipité, nous avons obtenu une solution aqueuse fortement alcaline, nécessairement exempte de narcotine, puisque cette base est pratiquement insoluble dans l'eau; cependant nous avons trouvé que l'iodure d'argent formé contenait un peu de narcotine séparable par ébullition avec de l'alcool et filtration à chaud : il semblerait donc que l'éthyle-hydrate de narcotine soit très-instable et qu'il se dédouble aisément en alcool et en

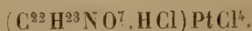
(1) *Annalen der Chemie*, t. XCII, p. 336.

narcotine. Le fait suivant prouve qu'il en est ainsi : quand on laisse la solution aqueuse d'éthyle-hydrate reposer au-dessus de l'acide sulfurique, elle se dessèche, parfois en un vernis, parfois en une masse de cristaux ; mais, dans chaque cas, quand on ajoute de l'eau, une portion formée de petits cristaux de narcotine refuse de se dissoudre. Avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, la solution aqueuse, fraîche, d'éthyle-hydrate de narcotine a donné des flocons non cristallins, un peu solubles dans l'alcool. Après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique pendant quelques jours, et finalement à 100 degrés, un spécimen a donné des quantités de platine conduisant à la formule :



$$(C^{22}H^{23}NO^7.C^2H^5Cl)^2PtCl^4$$

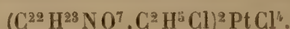
plutôt qu'à :



$$(C^{22}H^{23}NO^7.HCl)PtCl^4.$$

D'autres spécimens, surtout quand on les avait chauffés à 100 degrés avant dessiccation complète au-dessus de l'acide sulfurique, ont donné des proportions de platine plus élevées.

A la différence de la plupart des éthyle-iodures organiques, l'éthyle-iodure de narcotine est partiellement décomposé par la potasse caustique. En ajoutant de la potasse caustique alcoolique, puis de l'eau à une solution alcoolique de l'éthyle-iodure, on précipite une matière goudronneuse consistant en bases exemptes d'iode ; c'est apparemment de la narcotine ordinaire mélangée avec de l'éthyle-hydrate, car quand on traite ce précipité par l'acool, une partie se dissout, laissant de la narcotine cristalline insoluble. La solution alcoolique se dessèche en un vernis qui, par le repos, devient une masse de cristaux ressemblant précisément au produit obtenu par l'évaporation de la solution aqueuse de l'éthyle-hydrate au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel de platine préparé à l'aide de cette masse cristalline a donné une quantité de platine correspondant à la formule :



$$(C^{22}H^{23}NO^7.C^2H^5Cl)^2PtCl^4.$$

De ces résultats, il découle que l'action de l'iodure d'éthyle sur la narcotine ressemble à celle de la plupart des autres bases, c'est-à-dire qu'elle consiste en une combinaison et en une formation d'un éthyle-iodure ; cependant, la narcotine n'est pas complétement transformée en éthyle-iodure, à moins qu'il n'y ait un excès considérable d'iodure d'éthyle ; l'éthyle-iodure et ses dérivés ont une grande tendance à se dédoubler, en perdant de l'éthyle et en formant de la narcotine ou des composés de narcotine. Sous ces rapports, comme pour l'action analogue de l'eau sur le chlorhydrate, la narcotine ressemble exactement à la narcéine (1). Bien plus, ces deux bases ne se ressemblent pas uniquement par ces propriétés ; elles sont capables, comme on le verra dans un Mémoire ultérieur, de donner lieu au même produit d'oxydation, et par conséquent il y a identité au moins dans une partie considérable de leur structure.

### § 4. — Action de l'iodure d'éthyle sur la cotarnine.

Quand on chauffe la narcotine à 100 degrés dans un tube scellé, avec un excès d'iodure d'éthyle et un peu d'alcool absolu, il se produit un liquide qui se dessèche, par évaporation, en une masse très-hygroscopique, semblable à un vernis ; en la triturant avec de l'eau et de l'hydrate d'argent fraîchement précipité, puis en filtrant, on obtient une liqueur très-alcaline qui ne cristallise pas par évaporation spontanée. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que cette liqueur soit complétement neutre et on l'abandonne à l'évaporation spontanée au-dessus de l'acide sulfurique ; il reste un éthyle-chlorure non cristallin, semblable à une gelée. Le platine dosé se trouve dans la proportion de 21.71 ou 21.56 pour 100. La formule :

$$(C^{12}H^{13}NO^3.C^2H^5Cl)^2PtCl^4$$

exige 21.78 pour 100, tandis que la formule du platino-chlorure :

$$(C^{12}H^{18}NO^3.HCl)^2PtCl^4$$

exigerait 23.23 pour 100.

(1) *Journal of the chemical Society*, 2e série, t. XII, p. 109.

How (1) a fait réagir le nitrate d'argent, l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine sur le produit que forment l'iodure d'éthyle et la cotarnine réagissant ensemble ; How a obtenu ainsi un sel de platine contenant 22.38 pour 100 de ce métal, d'où il a conclu que c'était du platino-chlorure et non de l'éthylo-platino-chlorure de cotarnine, car on considérait alors la formule de la cotarnine comme étant $C^{13}H^{13}NO^{3}$, et, par conséquent, le sel de platine exigeait 22.58 pour 100 de platine. Cependant les résultats de Matthiessen et Foster ont prouvé que la cotarnine est réellement représentée par la formule $C^{12}H^{13}NO^{3}$, et cette preuve est parfaitement corroborée par les résultats que nous avons obtenus dans la premère partie ; il est donc manifeste que le sel de platine obtenu par How était réellement de l'éthylo-platino-chlorure de cotarnine impur ; la valeur relativement élevée du platine provenait probablement d'une décomposition partielle subie pendant la dessiccation. Nous avons trouvé que si on chauffe le sel de platine à 100 degrés avant dessiccation presque parfaite par repos au-dessus de l'acide sulfurique pendant plusieurs jours, il donne des proportions de platine beaucoup plus élevées ; deux spécimens ainsi traités ont donné 22.41 et 23.14 pour 100 respectivement ; toutefois, après dessiccation complète au-dessus de l'acide sulfurique, on ne produit pas de décomposition appréciable en chauffant à 100 degrés pendant deux ou trois heures.

Des résultats précédents on peut conclure que la narcotine, la cotarnine et l'hydrocotarnine forment des éthyle-iodures et d'autres composés d'éthyle, comme la plupart des autres alcaloïdes, et qu'elles sont des nitriles-bases.

§ 5. — Action de l'anhydride acétique sur la narcotine, la cotarnine et l'hydrocotarnine

La narcotine, la cotarnine et l'hydrocotarnine ont été traitées, à plusieures reprises, par l'anhydride acétique, dans diverses conditions ; nous espérions produire des dérivés acétylés, mais nous n'avons pu extraire que les bases primitives des produits de plusieurs expériences. Il résulte de là que ces alcaloïdes ne sont pas les bases hydroxylées, c'est-à-dire que le groupe OH n'est pas contenu dans leurs formules:

---

## APPENDICE A

### Action physiologique de l'éthyle-chlorure d'hydrocotarnine comparée à celle du chlorhydrate.

Par F. Pierce, M. D., L. R. C. P. (Lond.),

Associé du *Owen's College*.

L'effet de l'éthylation de l'hydrocotarnine présente quelque analogie avec celui qui se produit quand on unit l'iodure de méthyle à la strychnine ; il y a diminution très-marquée de propriétés toxiques ; l'action générale de l'éthylechlorure est analogue à celle du chlorhydrate, bien que d'un caractère moins tranché ; des doses de 4 décigrammes de l'éthyle-chlorure ont été administrées, en injections sous-cutanées, à des chats, petits et grands, et à des lapins ; mais on n'a obtenu que de légers effets dans les premiers cas, et peu ou point dans le dernier, tandis que les mêmes doses de chlorhydrate produisaient la mort dans presque tous les cas.

---

## APPENDICE B

### Sur les formules de structure de la narcotine et de ses dérivés.

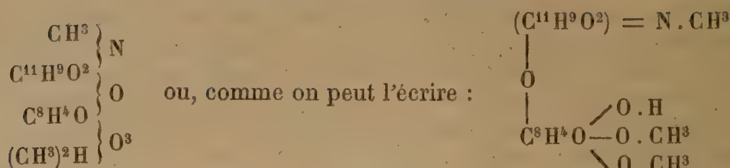
Par C. R. Alder Wright.

Les expériences faites par Matthiessen et Foster (2) les ont conduits à assigner à la narcotine la formule de *structure* :

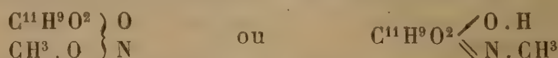
---

(1) *Loc. cit. supra.*

(2) *Journal of the Chemical Society*, 1863, p. 342.




tandis qu'ils représentaient la cotarnine de la manière suivante :




Les preuves à l'appui de ces formules sont que la cotarnine peut donner naissance à de la méthyle-amine et à de l'acide cotarnique (bibasique) $C^{11}H^{12}O^5$, ainsi qu'à de l'acide cotarnamique $C^{11}H^{13}NO^4$; tandis que la narcotine produit, par oxydation, de la cotarnine et de l'acide opianique, et que ce dernier forme, par oxydation ultérieure, de l'acide hémipinique (bibasique), lequel, à son tour, peut donner de l'iodure de méthyle (2 équivalents) et un acide monobasique, l'*acide hypogallique*, par la réaction :

$$C^{10}H^{10}O^6 + 2HI = CO^2 + 2CH^3I + C^7H^6O^4$$

Un acide monobasique intermédiaire, l'acide *méthyle-hypogallique*, peut aussi être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique :

$$C^{10}H^{10}O^6 + HCl = CO^2 + CH^3Cl + C^8H^8O^4$$

De plus, la narcotine, quand on la traite par l'acide iodhydrique, donne naissance à 3 équivalents d'iodure de méthyle; les deux premiers, éliminés, sont dérivés du radical de l'acide opianique, le dernier du radical de la cotarnine (1).

D'autre part, Liechti a trouvé, en examinant l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique (2), qu'au lieu d'acide hypogallique $C^7H^6O^4$, il se forme deux acides isomériques, nommés par lui acides *opinique* et *isopinique*, ayant chacun la formule $C^{14}H^{10}O^8$. Ses nombres analytiques pour chaque acide diffèrent principalement de ceux de Matthiessen et de Foster, en ce qu'ils accusent moins d'hydrogène; l'acide isopinique était considéré par Liechti comme identique avec l'acide hypogallique de Matthiessen et Foster, bien que les nombres analytiques ne coïncidassent point exactement et que l'on observât une différence de plus de 30 degrés relativement au point de fusion.

Quelques doutes ont été émis sur la validité des arguments invoqués en faveur de la formule de Matthiessen et Foster; il paraît donc désirable que ces points soient soumis à une révision et que l'on obtienne, s'il est possible, des preuves nouvelles des relations qui existeraient entre les dérivés de la narcotine et entre d'autres classes de corps. Cette révision paraît d'autant plus désirable que nous avons récemment réussi à obtenir, à l'aide de la narcéine, un produit d'oxydation identique avec l'acide hémipinique, dérivé de la narcotine, d'où il résulte que ces deux alcaloïdes ont une structure semblable dans une certaine partie de leur étendue. Nous avons, par conséquent, comme il sera décrit dans un Mémoire à venir, étudié à nouveau les relations mutuelles de la méconine, de l'acide opianique et de l'acide hémipinique, et la nature de quelques-unes de leurs réactions et de leurs décompositions, et nous avons été conduits, par suite, à des opinions qui diffèrent à quelques égards de celles soutenues jusqu'à présent sur ce sujet.

En ce qui concerne la formule proposée pour la narcotine par Matthiessen et Foster, on observera en premier lieu qu'il faut faire quelques modifications avant de pouvoir exprimer par la structure adoptée l'action des liquides aqueux sur la narcotine; on l'a vu dans la première partie de leurs recherches. Cette action est de nature à donner lieu à de l'acide opianique et à de l'hydrocotarnine, les éléments de l'eau étant absorbés.

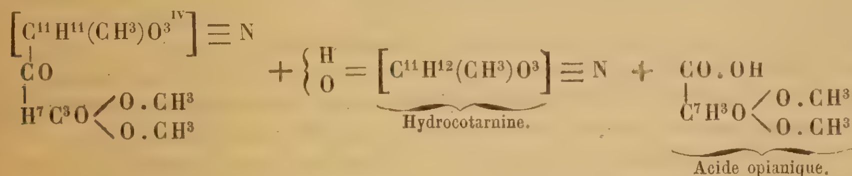
Secondement, cette formule indique la possibilité d'obtenir, à l'aide de la narcotine, un

(1) Matthiessen et Wright. *Philosophical Transactions*, 1869, p. 667.
(2) *Annalen der Chemie*, tome supplémentaire VII, p. 129.

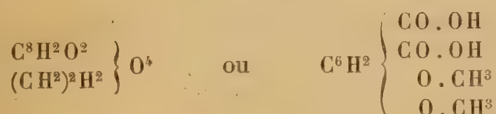
dérivé acétylé, puisque le groupe OH est contenu dans la formule (comme il l'est aussi dans leur formule de la cotarnine). Cependant, on l'a vu plus haut, nos essais pour obtenir des dérivés acétylés de la narcotine, de la cotarnine ou de l'hydrocotarnine, en soumettant ces bases à l'action de l'anhydride acétique, dans diverses conditions, ont complétement échoué, et nous n'avons pu retirer que les bases primitives des produits de la réaction.

Troisièmement, la simple production de méthylamine au moyen de la cotarnine, par oxydation, tandis que la plus grande partie du produit est détruite, ne suffit guère pour garantir l'introduction du résidu de la méthyle-amine, $N - CH^3$, dans la formule de la cotarnine, et, par conséquent, dans celle de la narcotine; la possibilité d'obtenir le chlorure ou l'iodure de méthyle, à l'aide de la cotarnine, la possibilité de la formation de *trois* équivalents d'iodure de méthyle, à l'aide de la narcotine, tendent plutôt à indiquer qu'il faudrait écrire le groupe $O . CH^3$, au lieu de $N . CH^3$. On sait que l'on peut obtenir de la *tri*méthyle-amine à l'aide de la narcotine par l'action de la potasse, et, par conséquent, il est clair que le nombre de groupes de méthyle primitivement associés au symbole N ne peut pas être déduit de la nature des produits de décomposition de l'alcaloïde.

Les expériences décrites ci-dessus montrent que la narcotine, aussi bien que la cotarnine et l'hydrocotarnine, est une nitrile-base. D'après ces diverses raisons, la formule donnée dans l'équation ci-dessous paraît s'accorder mieux avec l'état actuel de nos connaissances sur la narcotine et ses produits de décomposition que celle de Matthiessen et Foster, puisqu'il n'est pas spécifié si le groupe $O.CH^3$ ou $NCH^3$ est présent dans le radical de la cotarnine. L'action de l'eau serait représentée par l'équation :

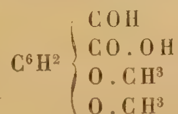



En ce qui concerne la structure du radical trivalent $C^7H^3O$, Matthiessen et Foster ont déjà signalé que le premier des produits qu'ils ont obtenus en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique peut être regardé comme le dérivé diméthylé d'un acide dioxytéréphtalique :



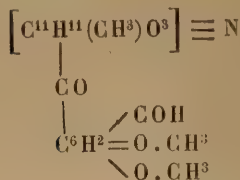
Cependant, si l'on considère qu'il se forme un anhydride, par simple chauffage de l'acide hémipinique vers 180 degrés (1), il semble plus probable que l'acide hémipinique soit de l'acide diméthyle-dioxyphtalique, puisque l'acide phtalique peut former un anhydride par le chauffage, tandis que l'acide téréphtalique isomère n'en forme pas.

Telle étant la structure de l'acide hémipinique, l'acide opianique est probablement représenté, comme Liebermann et Chojnacki l'ont indiqué (2), par la formule aldéhydique :



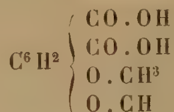
d'où il résulte que la formule structurale de la narcotine est :

(1) Matthiessen et Wright, *Philosophical Transactions*, 1869, p. 667.
(2) *Jahresbericht*, 1871, p. 638.



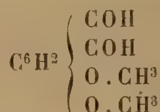

Si, cependant, l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique n'est pas celle représentée par l'équation :

comme sembleraient l'indiquer les résultats de Liechti, il résulte que cette structure est purement hypothétique. En examinant ce point, nous sommes arrivés à des conclusions différentes, à quelques égards, de celles auxquelles sont parvenus Matthiessen et Foster, et opposées aussi à celles de Liechti ; mais nous avons trouvé que l'acide iodhydrique forme un produit en vertu de la réaction précédente ; ce produit est simplement l'acide protocatéchique. Le prétendu *acide hypogallique* isomère, de Matthiessen et Foster, est probablement un mélange d'acide protocatéchique avec d'autres produits intermédiaires de la réaction. Nous avons prouvé d'autres façons que la véritable structure de l'acide hémipinique est :

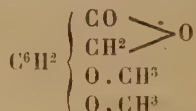



et que, en outre, c'est un acide diméthyle-protocatéchique carboxylé, l'acide opianique étant un acide diméthyle-protocatéchique carboxylé, tandis que les chaînes latérales, COH et OCH³, dans la formule de la narcotine, occupent les mêmes positions relatives que les mêmes radicaux dans l'aldéhyde diméthyle-protocatéchique.

Pour ce qui concerne la constitution de la méconine, ce corps peut être regardé soit comme un double aldéhyde :

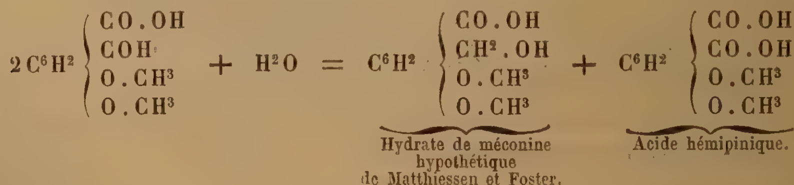


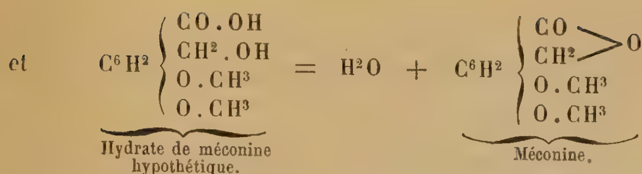

soit comme l'anhydride d'un alcoolo-acide analogue à l'acide salicylique, savoir :




la dernière de ces deux hypothèses est de beaucoup la plus probable, car la méconine peut être obtenue de l'acide opianique par l'action de l'hydrogène naissant, mais ne peut pas être ramenée par oxydation à l'état d'acide opianique ; tandis que l'action de la potasse chauffée dédouble l'acide opianique en méconine et en acide hémipinique exactement comme beaucoup d'aldéhydes aromatiques se dédoublent en alcools et en acides, quand on les chauffe.

Ainsi :





$$\text{et}\quad C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CH^2.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} = H^2O + C^6H^2\begin{cases}CO\\CH^2\end{cases}\!\!>O\begin{cases}O.CH^3\\O.CH^3\end{cases}$$

Hydrate de méconine hypothétique. — Méconine.

## TROISIÈME PARTIE

(MARS 1876).

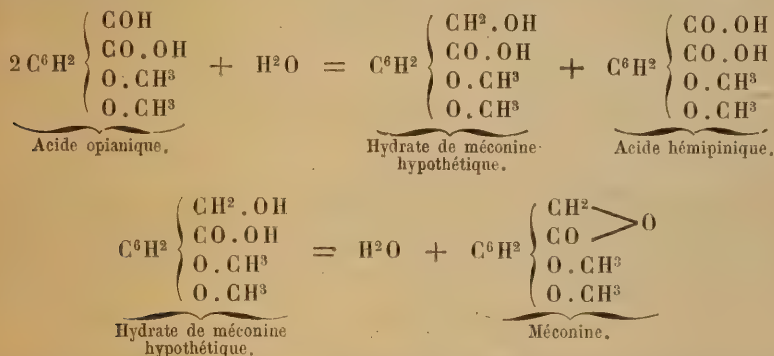
Nous avons entrepris les expériences suivantes pour contrôler l'exactitude des trois formules qui viennent d'être attribuées à l'acide hémipinique, à l'acide opianique et à la méconine.

### § 1er. — ACTION DE LA POTASSE CAUSTIQUE CHAUFFÉE SUR L'ACIDE OPIANIQUE.

Nous avons préparé l'acide opianique en oxydant la narcotine par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, selon les indications de Matthiessen et Foster (1); l'acide résultant de cette opération a été plusieurs fois recristallisé dans l'eau, puis a été dissous dans une solution de potasse caustique très-concentrée, contenant un poids de potasse caustique solide à peu près triple de celui de l'acide opianique employé, et nous avons fait bouillir doucement le tout en agitant constamment jusqu'à consistance entièrement épaisse et pâteuse. De cette manière, tout l'acide opianique a été transformé en méconine et en acide hémipinique, comme l'ont annoncé Matthiessen et Foster (*loc. cit.*), conformément à la réaction :

$$2\,C^{10}H^{10}O^5 = C^{10}H^{10}O^4 + C^{10}H^{10}O^6$$

ou, si l'on admet l'exactitude des trois formules de structure précédentes, conformément aux deux réactions :



$$2\,C^6H^2\begin{cases}COH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + H^2O = C^6H^2\begin{cases}CH^2.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases}$$

Acide opianique. — Hydrate de méconine hypothétique. — Acide hémipinique.

$$C^6H^2\begin{cases}CH^2.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} = H^2O + C^6H^2\begin{cases}CH^2\\CO\end{cases}\!\!>O\begin{cases}O.CH^3\\O.CH^3\end{cases}$$

Hydrate de méconine hypothétique. — Méconine.

La méconine et l'acide hémipinique résultant de cette opération ont été séparés comme l'ont indiqué Matthiessen et Foster. Après avoir été purifiée par de fréquentes cristallisations, la méconine pure était en pleine fusion dans un tube capillaire à 102-102°.5; mais elle commençait à fondre au-dessous de la température de l'eau bouillante. L'analyse élémentaire a conduit à la formule brute $C^{10}H^{10}O^4$.

Nous avons trouvé que l'acide hémipinique, après transformation en sel de plomb et décomposition par l'hydrogène sulfuré, contenait une petite quantité d'un autre acide qui donnait une belle teinte bleue avec le perchlorure de fer; nous avons enfin découvert que cette matière prend naissance par l'action ultérieure de la potasse fondue sur la méconine formée d'abord, tandis qu'il se produit de la méthyle-norméconine $C^9H^8O^4$ (*vide* § 8). De

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1863, p. 342.

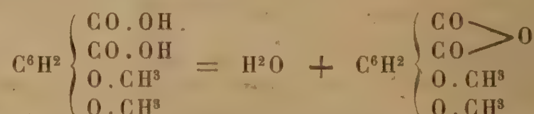
nombreuses cristallisations sont nécessaires pour débarrasser complétement l'acide hémipinique de cette substance. Quand on fait bouillir le mélange d'acides avec de l'acide sulfurique dilué et une solution de bichromate de potassium, la méthyle-norméconine est complétement oxydée en même temps qu'un peu d'acide hémipinique; si l'on agite le liquide refroidi avec de l'éther et qu'on fasse évaporer l'extrait, l'acide hémipinique pur se sépare en cristaux contenant $C^{10}H^{10}O^{6}.2H^{2}O$; après dessiccation au bain-marie, ces cristaux ont fondu complétement à 181-182 degrés (corrigé), en abandonnant de l'eau et en se transformant partiellement en anhydride hémipinique. On peut aussi obtenir un acide exempt de méthyle-norméconine en lavant bien à l'alcool le sel ammoniacal desséché à 100 degrés, puis en acidulant et en extrayant par l'éther.

Le sel d'argent a donné 49.26 pour 100 de métal. La formule $C^{10}H^{8}Ag^{2}O^{6}$ exige 49.09 pour 100.

L'anhydride que l'on a préparé en chauffant l'acide vers 180 degrés pendant quatre heures forme, après cristallisation dans l'alcool absolu, des aiguilles à reflets brillants fondant à 166-167 degrés (corrigé); il est remarquable que l'acide hémipinique purifié seulement par plusieurs recristallisations et contenant encore une petite quantité de méthyle-norméconine fond à 10 ou 15 degrés plus bas que l'acide pur et fournit un anhydride qui, même après cristallisation dans l'alcool absolu, fait apparaître une teinte bleue avec le perchlorure de fer et fond un peu au-dessus de 160 degrés.

L'acide hémipinique préparé et purifié comme il vient d'être dit, a été employé dans les expériences mentionnées ci-dessus. On peut noter que les résultats précédents corroborent pleinement les assertions de Matthiessen et Foster relatives à l'action de la potasse sur l'acide opianique; d'autre part, Liechti (1) n'a pas pu réussir à obtenir de l'acide hémipinique en chauffant l'acide opianique avec de la potasse caustique de densité 1.38, jusqu'à ce que l'écume eût presque cessé; ou plutôt, il n'a pas réussi à isoler l'acide hémipinique de l'extrait sirupeux contenant de la méconine et de la méthyle-norméconine, qu'il avait obtenu en acidulant la masse et en la traitant par l'éther.

L'anhydride hémipinique obtenu a été soumis à l'analyse élémentaire, de laquelle on a déduit $C^{10}H^{8}O^{5}$; l'anhydride hémipinique s'était donc formé, comme Matthiessen et Wright l'ont trouvé les premiers (2), en vertu de la réaction :

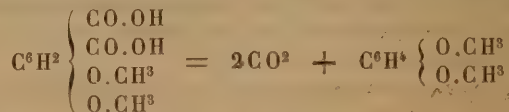


$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{array}\right. = H^2O + C^6H^2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle O\\O.CH^3\\O.CH^3\end{array}\right.$$

La promptitude avec laquelle l'acide hémipinique forme un anhydride par déshydratation indique que cet acide est probablement un dérivé de l'acide phtalique, c'est-à-dire que les deux groupes decarboxyle sont probablement dans les positions 1, 2, l'un par rapport à l'autre.

§ 2. — Action de la chaux sodée sur l'hémipinate de sodium.

Si l'acide hémipinique est une biméthyle-bicarboxyle-benzine, il est possible que, quand on traitera ses sels par les alcalis ou les terres alcalines, l'éther biméthylique d'une bioxybenzine se produira en vertu de la réaction :



$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{array}\right. = 2CO^2 + C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O.CH^3\\O.CH^3\end{array}\right.$$

En chauffant un mélange intime d'hémipinate de sodium sec avec deux fois son poids de chaux sodée dans une cornue, nous avons obtenu un liquide distillé consistant en une

(1) *Annalen der Chemie*, tome supplémentaire VII, p. 129.

(2) *Philosophical Transactions*, 1869, p. 669.

couche aqueuse et en une huile lourde. A la rectification, cette dernière bouillait presque complétement entre 200 et 210 degrés; après une ou deux distillations, la plus grande partie a bouilli complétement entre 204 et 206 degrés (corrigé).

De l'analyse élémentaire résulte la formule $C^8H^{10}O^2$.

Le produit n'avait donc en aucune façon la composition centésimale d'une byméthyle-dioxybenzine; il possédait une agréable odeur créosotée; il était presque insoluble dans les alcalis et dans l'eau, mais se dissolvait facilement dans l'alcool, la solution ne se colorant pas par le perchlorure de fer. Quand on a fait bouillir avec du nitrate neutre d'argent, il s'est produit une légère réduction; — avec du nitrate d'argent ammoniacal, une réduction considérable. En chauffant avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré, on a obtenu un liquide dont s'est séparé, par évaporation spontanée, un magnifique nitro-dérivé cristallin. A tous ces points de vue, il correspondait exactement à la *diméthyle-pyrocatéchine* de Marasse, laquelle bout à 205-206 degrés.

Pour voir si le produit était réellement de la diméthyle-pyrocatéchine, nous en avons chauffé un poids connu avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré et un peu de phosphore amorphe; nous faisions passer les vapeurs dégagées, d'abord dans un condensateur bien refroidi pour empêcher le passage de l'huile primitive ou de la vapeur de pyrocatéchine, et finalement dans un tube à combustion rempli de chromate de plomb. De l'iodure de méthyle se dégageait facilement à 100 degrés. Au bout de trois heures on balayait les vapeurs restées dans le ballon, en aspirant un peu d'air exempt d'acide carbonique; puis on chauffait à l'ébullition, pendant une demi-heure, le résidu dans la cornue, après quoi on balayait de nouveau les vapeurs par un courant d'air. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience en la faisant durer des laps de temps variables. Après trois heures et demie de chauffage et une heure d'ébullition, la quantité de $CO^2$ recueillie et la proportion de carbone dégagé à l'état d'iodure de méthyle correspondaient à celles calculées pour la diméthyle-pyrocatéchine.

Le nombre obtenu en dernier lieu n'est probablement exact que grâce à la compensation mutuelle de plusieurs petites erreurs, la perte de carbone provenant de ce que la décomposition est incomplète étant juste égale au gain provenant de l'entraînement, — dans le tube à combustion, — de traces de vapeur autres que l'iodure de méthyle. Après la conclusion de l'expérience, nous avons trouvé quelques milligrammes de pyrocatéchine déposés dans le tube du condenseur.

Nous avons extrait la pyrocatéchine ainsi produite par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique en diluant le liquide acide avec de l'eau, en agitant avec de l'éther, distillant l'éther et dissolvant le résidu dans l'eau, en précipitant par l'acétate de plomb, décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, évaporant et en faisant cristalliser le résidu dans la benzine bouillante. Les cristaux ainsi obtenus fondaient à 101-102 degrés, 101-102 degrés, quand ils étaient parfaitement secs, mais à une température un peu plus basse quand ils avaient été exposés à l'air pendant un court laps de temps, de façon à absorber de l'humidité hygroscopique.

Fittig et Remsen ont montré (1) que la pyrocatéchine *pure*, cristallisée dans le toluène, fond à 102 degrés ou à environ 10 degrés au-dessous de la température ordinairement indiquée comme celle de son point de fusion dans les ouvrages de chimie. Lautemann a trouvé aussi (2) que la pyrocatéchine sublimée fondait à 100 degrés sans correction; tandis que Tiemann a récemment corroboré les résultats de Fittig et Remsen (3).

$CO^2$ et $H^2O$ obtenus à l'analyse élémentaire concordaient avec les nombres exigés par la formule $C^6H^4(OH)^2$.

Avec le perchlorure de fer, la substance a donné la réaction habituelle de la pyrocatéchine. A ce sujet, on peut faire observer que la teinte prise par une solution de pyrocatéchine, à laquelle on ajoute du perchlorure de fer et de l'ammoniaque, varie un peu avec

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLIX, p. 129.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CXX, p. 120, 311.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 509.

les quantités de ces réactifs. Avec une petite quantité seulement de perchlorure de fer, il se produit une coloration verte plus sale qu'avec l'acide protocatéchique; mais quand on ajoute de l'ammoniaque, le même précipité rouge pourpré sale se produit dans chaque cas; tandis qu'avec de plus grandes quantités de perchlorure de fer, la pyrocatéchine donne, par addition d'ammoniaque, une nuance inclinant plus sur le violet que celle donnée par l'acide pyrocatéchique.

Tiemann et Haarmann disent (1) qu'une solution aqueuse de pyrocatéchine donne, avec le perchlorure de fer, un *précipité* vert foncé et qu'une solution aqueuse d'acide pyrocatéchique donne une *coloration* vert foncé, que, par addition ultérieure d'ammoniaque, le précipité devient violet trouble et la coloration rouge clair. Cette distinction n'est marquée que dans des solutions relativement concentrées, une solution diluée de pyrocatéchine ne donnant pas de précipité visible avec le perchlorure de fer.

Les résultats ci-dessus établissent clairement que le produit oléagineux de la distillation de l'hémipinate de sodium avec la chaux sodée est de la diméthyle-pyrocatéchine. L'iodure de méthyle dégagé par l'action de l'acide iodhydrique bouillait entre 40 et 45 degrés. La diméthyle-pyrocatéchine ne constituait que 40 pour 100 environ de la quantité calculée, mais elle était très-pure.

On peut observer que Kœlle préparait la diméthyle-pyrocathéchine en distillant avec de la chaux l'acide diméthyle-pyrocatéchique (2). Son produit, cependant, bouillait à 210-215 degrés et donnait une coloration vert sombre avec le perchlorure de fer; il paraît donc probable qu'il contenait soit de la pyrocatéchine, soit de la monométhyle-pyrocatéchine (gaiacol); le point d'ébullition plus élevé indiquerait plutôt qu'il contient de la pyrocatéchine, puisque le gaiacol bout à 200 degrés et la pyrocatéchine à 245 degrés; de plus, Tiemann a déjà signalé (3) que, selon toute probabilité, l'acide diméthyle-pyrocatéchique de Kœlle contenait un peu d'un acide monométhylé (acide vanillique), car il avait l'odeur de la vanille, que ne possède pas l'acide diméthyle-pyrocatéchique pur.

### § 3. — Action de la potasse caustique en fusion sur l'acide hémipinique.

Quand on chauffe l'acide hémipinique avec de la potasse caustique à 240 degrés, la réaction suivante a lieu :

$$C^{10}H^{10}O^{6} + 3KOH = K^{2}CO^{3} + 2CH^{4}O + C^{7}H^{5}O^{4}.K$$

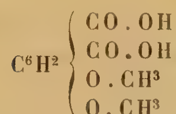
L'alcool méthylique est probablement altéré pendant qu'il est encore à l'état naissant. Le sel de potassium qui en résulte est un sel d'*acide protocatéchique*. La potasse caustique pulvérisée est mélangée avec quelques gouttes d'eau et chauffée jusqu'à fusion (environ 200-220 degrés). On y verse alors, goutte à goutte, en agitant constamment, l'acide hémipinique (un sixième ou un septième du poids de la potasse); au bout de dix à quinze minutes, un thermomètre plongé dans la masse fondue monte à 235-240 degrés. On cesse alors de chauffer et, après refroidissement, on dissout la masse fondue dans l'acide chlorhydrique et on agite la solution avec de l'éther. L'extrait éthéré obtenu par évaporation forme, après dissolution dans l'eau et digestion avec du noir animal, des cristaux d'acide protocatéchique à peu près pur.

L'acide desséché à 100 degrés fondait à 198-199 degrés (corrigé) et donnait, avec le perchlorure de fer et l'ammoniaque, la réaction caractéristique de l'acide protocatéchique.

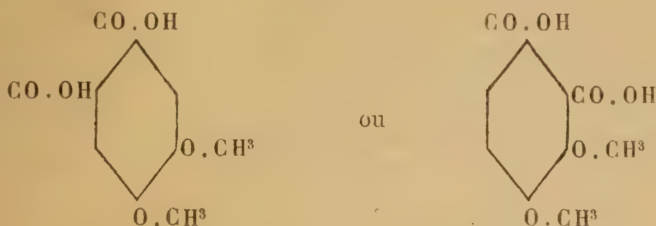
Des résultats décrits dans cette partie du Mémoire et dans la précédente, il suit que l'acide hémipinique est un acide *carboxyle-diméthyle-protocatéchique*.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 618.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CLIX, p. 230.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 509.



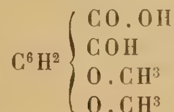
Par conséquent, il doit y avoir une des deux structures :



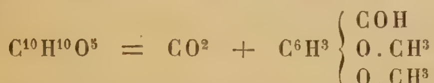

puisque les deux groupes CO.OH sont probablement dans les positions 1.2, l'un par rapport à l'autre, et puisque l'acide protocatéchique doit être regardé comme un dérivé 1.3.4 de la benzine (le groupe CO.OH étant dans la position 1), en tant qu'on peut former cet acide en hydroxylant soit l'acide oxybenzoïque (1.3), soit l'acide paraoxybenzoïque (1.4). — Barth.

*Action de la chaux sodée chauffée sur l'opianate de sodium.*

De la composition de l'acide hémipinique et du fait que l'acide opianique produit ce corps, par addition d'oxygène, il résulte que l'acide opianique doit être représenté par la formule :



Il paraît donc possible que, dans des conditions convenables, il subisse la réaction :



et qu'il donne ainsi naissance à l'éther diméthylique de l'aldéhyde soit de l'acide protocatéchique, soit d'un de ses isomères ; et, en fait, on trouve qu'il en est ainsi. Cependant, on ne recueille que peu de ce produit, vu la tendance de l'acide opianique à former de la méconine et de l'acide hémipinique ; la méconine est carbonisée par la chaleur, tandis que l'acide hémipinique produit (comme on l'a vu plus haut) de la diméthyle-pyrocatéchine.

Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, on a obtenu un meilleur rendement en chauffant de l'opianate de sodium avec de la chaux sodée qu'en chauffant de l'opianate de baryum avec de l'hydrate de baryum.

L'opianate et la chaux sodée doivent être complétement desséchés à 130-140 degrés, intimement mélangés et chauffés doucement dans une cornue. Le liquide distillé, comme celui provenant de l'acide hémipinique, consistait en un liquide aqueux avec une huile lourde au fond. Dans une expérience, l'huile a bouilli presque tout entière au-dessus de 260 degrés ; mais, dans plusieurs autres essais, la plus grande partie a bouilli au-dessous de 200 degrés, et l'on n'a obtenu que de petites quantités bouillant au-dessus de 260 degrés. Les portions bouillant au-dessus de 260 degrés ont donné, par distillation fractionnée, à 280-285 degrés (non corrigé), un liquide dont la plus grande partie bouillait à 283 degrés. Cette partie était une huile lourde visqueuse, d'odeur rappelant celle de la vanille, mais en différant. Placée dans un mélange réfrigérant, cette huile s'est solidifiée

en une masse cristalline qui (après avoir été conservée à l'état solide pendant plusieurs semaines) fondait à 41 degrés (corrigé).

L'analyse élémentaire a donné des proportions de $CO^2$ et de $H^2O$ correspondant à $C^9H^{10}O^3$.

Agitée avec du bisulfite de sodium, la solution éthérée a été presque complétement privée de la matière dissoute, et l'éther n'en a plus laissé que de faibles traces par évaporation. Nous avons décomposé la solution de sulfite par l'acide sulfurique; la substance a été mise en liberté sans altération et a été facilement dissoute par l'éther. Nous l'avons traitée par l'acide nitrique concentré et nous avons laissé le produit s'évaporer spontanément en un lieu chaud; il s'est ainsi produit un nitro-dérivé bien cristallisé. Par toutes ces propriétés, le point de fusion étant seul excepté, ce produit concorde exactement avec la méthyle-vanilline, que Tiemann a récemment obtenue en méthylant la vanilline (1).

Le produit de Tiemann bouillait à 285 degrés environ (sans correction); il distillait sous forme d'une huile visqueuse, jaunâtre, se solidifiant dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline dont le point de fusion était à 15-20 degrés.

Les expériences suivantes prouvent clairement que le produit de l'acide opianique est réellement de la méthyle-vanilline.

### A. — *Oxydation de la méthyle-vanilline.*

La méthyle-vanilline provenant de l'acide opianique a été bouillie dans un ballon surmonté d'un tube entouré d'un condenseur *per ascensum*, avec environ 1000 parties d'eau contenant un peu d'acide sulfurique, et l'on a ajouté graduellement une solution de bichromate de potassium; au bout d'une heure, une réduction considérable avait eu lieu. Le liquide acide a été traité par l'éther et la solution agitée avec de l'ammoniaque; la solution ammoniacale a cédé à l'éther, après acidification, un acide peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, de laquelle il cristallisait par refroidissement en petits prismes brillants. Nous avons trouvé que le point de fusion de cet acide était situé à 171 degrés.

Kœlle (2) dit que l'acide diméthyle-protocatéchique, obtenu par synthèse au moyen de l'acide protocatéchique, fond à 170-171 degrés. Græbe et Borgmann (3) indiquent 179-180 degrés, et Church (4) indique 179°.5 comme le point de fusion de l'acide diméthyle-protocatéchique obtenu par l'oxydation du méthyle-eugénol. Tiemann indique 174 degrés, *sans correction*, comme point de fusion de l'acide diméthyle-protocatéchique obtenu au moyen de la méthyle-vanilline, du méthyle-créosol, etc.

Avec le perchlorure de fer, cet acide n'a pas donné de coloration; mais, après fusion à 210-220 degrés avec de la potasse caustique, il a formé un autre acide facilement dissous par l'éther (après acidification de la solution de la masse fondue), et donnant avec le perchlorure de fer la réaction bien connue de l'acide protocatéchique, c'est-à-dire une coloration vert foncé, devenant rouge foncé ou rouge pourpre par addition ultérieure d'ammoniaque. Par conséquent, bien que la quantité de substance fût insuffisante pour l'analyse, il est certain que c'était de l'acide diméthyle-protocatéchique formé par oxydation de l'aldéhyde correspondant (méthyle-vanilline).

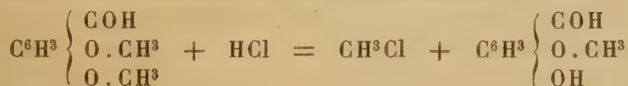
### B. — *Action de l'acide chlorhydrique sur la méthyle-vanilline.*

La méthyle-vanilline a été chauffée à l'ébullition, pendant dix heures, avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré dans un appareil auquel était adapté un condenseur renversé. Du chlorure de méthyle a été éliminé, et une masse foncée, ayant l'aspect

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1123.
(2) *Annalen der Chemie*, 159-240.
(3) *Annalen der Chemie*, 158-282.
(4) *Journal of the chemical Society*, 1875, p. 113.

du goudron, s'est séparée pendant le refroidissement; cette masse a été dissoute dans l'éther et la solution agitée avec de la potasse ; le liquide alcalin à coloration foncée a été séparé, acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé avec de l'éther frais. Lorsqu'on a eu évaporé la solution éthérée, il est resté un produit oléagineux qui, par le repos, est devenu cristallin. Les cristaux débarrassés d'un peu de matière adhérente huileuse, par pression dans du papier à filtre, fondaient très-près de 80 degrés ; ils avaient exactement le goût et l'odeur de la vanille; ils étaient très-peu solubles dans l'eau froide, mais davantage dans l'eau chaude, et cristallisaient de la solution par le repos. Les proportions de $CO^2$ et $H^2O$, obtenues à l'analyse élémentaire conduisent à $C^8H^8O^3$. Ce produit était donc de la *vanilline*, identique avec le principe odorant de la vanille et avec celui obtenu par Tiemann et Haarmann à l'aide de la coniférine (1).

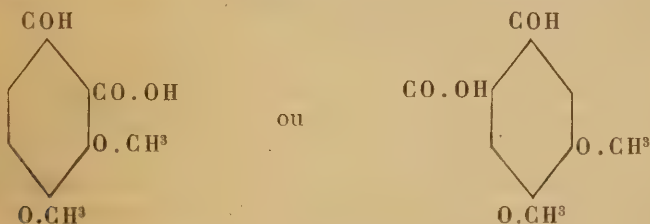
La méthyle-vanilline l'avait produit en vertu de la réaction :



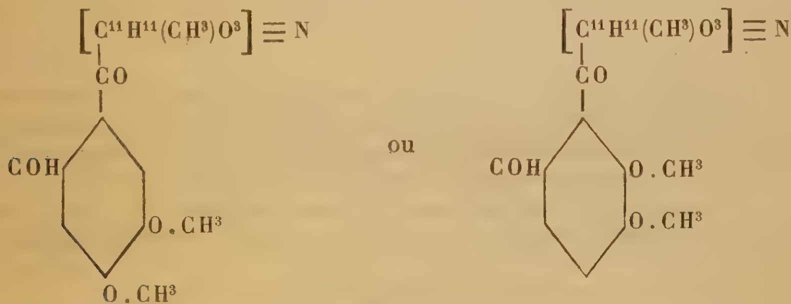
$$C^6H^3\begin{cases}COH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + HCl = CH^3Cl + C^6H^3\begin{cases}COH\\O.CH^3\\OH\end{cases}$$

Il est donc évident que, par l'action de la chaleur sur un mélange d'opianate de sodium et de chaux sodée, il se forme de l'aldéhyde diméthyle-protocatéchique, et, par conséquent, le radical COOH, éliminé de l'acide opianique par l'action de la chaux sodée, est dans la même position que le radical éliminé de l'acide hémipinique par l'action de la potasse caustique à 240 degrés.

D'après le caractère des formules alternatives que l'on peut ainsi déduire pour l'acide opianique, savoir :




il résulte que la narcotine doit posséder une des deux structures :



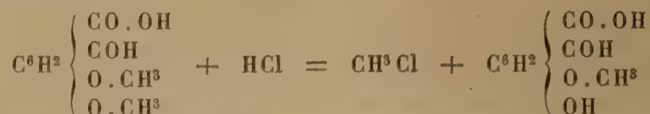

dans lesquelles le groupe CO unit le radical de la benzine au noyau de la cotarnine, dont la position correspond à celle du CO.OH éliminé de l'acide opianique par la chaux sodée et à celle du CO OH éliminé de l'acide hémipinique par chauffage avec la potasse à 240 degrés.

MM. Macfarlan, d'Édimbourg, ont fait des essais en vue d'utiliser, pour la préparation commerciale de la vanilline, le procédé ci-dessus décrit ; mais ils n'ont pas réussi, attendu que l'on ne peut obtenir qu'une quantité de vanilline extrêmement petite; même dans les expériences les plus heureuses qui aient été faites, on n'a pu obtenir à l'aide de l'acide

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 608.

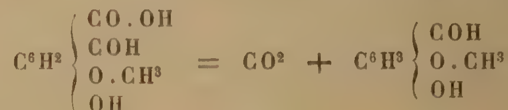
opianique qu'une très-petite fraction de la quantité de méthyle-vanilline calculée, et la méthyle-vanilline ne fournit que peu de vanilline.

Matthiessen et Foster ont montré que, quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'acide opianique, il se forme du chlorure de méthyle, en même temps que de l'acide « méthyle-noropianique » :



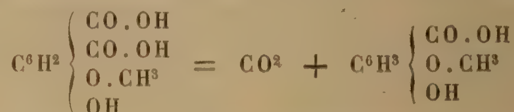
$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\COH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{matrix}\right. + HCl = CH^3Cl + C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\COH\\O.CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

On peut dire *à priori* que si l'on distille cet acide avec de la chaux sodée, il pourra se produire soit de la vanilline, soit un isomère. Nous n'avons pas réussi cependant à isoler un tel produit du liquide distillé obtenu; il s'est formé une huile beaucoup moins lourde qu'avec l'acide opianique, et la plus grande partie de l'acide employé a paru être complétement carbonisée. Ce résultat est dû probablement au caractère phénolique de l'acide méthyle-noropianique. Il est très-probable que l'acide méthyle-noropianique soit capable, dans d'autres circonstances, de se dédoubler en acide carbonique et en vanilline (aldéhyde méthyle-protocatéchique); cela est très-probable, vu l'observation que le docteur Armstrong nous a communiquée verbalement pendant que ces expériences étaient en cours d'exécution : quand on chauffe de l'acide opianique avec du perchlorure de zinc, il se forme un peu de vanilline. Cette réaction est vraisemblablement produite par l'élimination du méthyle de l'acide opianique sous l'influence de l'acide chlorhydrique naissant, provenant du perchlorure de zinc (qui tend à devenir basique à une haute température); de là formation d'acide noropianique, qui se dédoublerait en acide carbonique et en vanilline :



$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\COH\\O.CH^3\\OH\end{matrix}\right. = CO^2 + C^6H^3\left\{\begin{matrix}COH\\O.CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

Cette réaction est parallèle avec celle décrite au § 6, où l'acide méthyle-norhémipinique se dédouble en acide carbonique et en acide méthyle-protocatéchique :

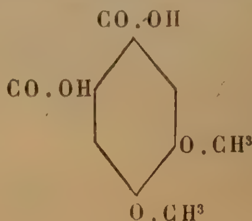


$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{matrix}\right. = CO^2 + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

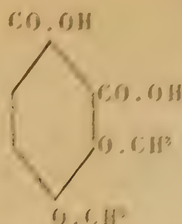
Il est remarquable que, tandis que l'acide opianique donne ainsi naissance à un dérivé monométhyle-protocatéchique où le groupe de résidu, le méthyle, occupe, par rapport au groupe COH, l'une des positions que l'on peut déduire de la formule 1.3 4 de l'acide protocatéchique, l'acide hémipinique donne naissance, par un *processus* analogue, à un dérivé monométhyle-protocatéchique où le groupe de résidu, le méthyle, se trouve dans l'autre position. Ce dérivé est ce que l'on appelle l'acide « méthyle-hypogallique ». (Voir plus bas.)

### § 5. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique.

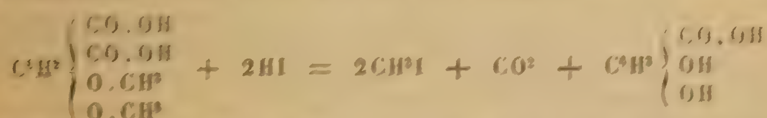
Du caractère des deux formules alternatives auxquelles nous sommes arrivés, en § 3, pour l'acide hémipinique, il résulte que si, par une réaction quelconque, l'un des groupes CO.OH est éliminé, et que si l'acide hémipinique a la formule 1.2.4.5 ou :



il ne peut se former que de l'acide diméthyle-protocatéchique, tandis que, si la formule est 1.2.3.4 ou :




il peut se former ou de l'acide diméthyle protocatéchique ou un isomère diméthyle de l'acide protocatéchique. Si, par conséquent, on réalise (par enlèvement ultérieur de méthyle) un isomère de l'acide protocatéchique, tel que « l'acide hypogallique » supposé de Matthiessen et Foster, la première formule doit être rejetée et la seconde est la bonne. Cependant, comme il a été dit dans la deuxième partie (l'appendice), les conclusions auxquelles sont arrivés Matthiessen et Foster n'ont pas été confirmées par les expériences de Liecht. Les premiers de ces chimistes (1) représentent l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique comme étant d'accord avec l'équation :



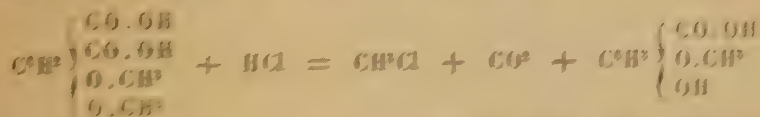
$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + 2HI = 2CH^3I + CO^2 + C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Il se produirait de l'« acide hypogallique » isomère avec l'acide protocatéchique. Liecht regarde l'action comme représentée par l'équation :

$$2C^{10}H^{10}O^6 + 4HI = 4CH^3I + C^2H^2O^4 + C^{14}H^{10}O^8.$$

Il se formerait de l'acide oxalique (ultérieurement décomposé) et deux acides isomères $C^{14}H^{10}O^8$, nommés par lui respectivement « acide opinique » et « acide isopinique ». Liecht a considéré le dernier de ces acides comme étant identique avec « l'acide hypogallique » de Matthiessen et Foster, bien qu'il ait observé une différence de plus de 30 degrés dans le point de fusion et de plusieurs centièmes dans la proportion d'hydrogène pour 100. Les solubilités dans l'eau froide et dans l'éther sont, du reste, loin d'être analogues, « l'acide isopinique » étant décrit comme facilement soluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'éther, tandis que « l'acide hypogallique » est présenté comme peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'éther.

D'autre part, si le corps produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hémipinique et nommé « acide méthyle hypogallique » par Matthiessen et Foster se forme réellement, comme ils l'ont supposé, en vertu de la réaction :



$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + HCl = CH^3Cl + CO^2 + C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{cases}$$

et qu'il ait réellement la composition d'un isomère méthylé de l'acide protocatéchique, la première formule de l'acide hémipinique est également exclue, et il est démontré que la seconde est correcte.

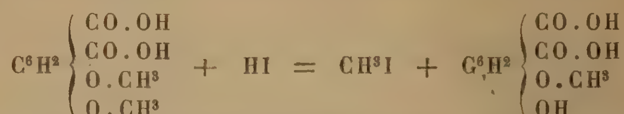
En étudiant ce sujet, nous avons obtenu des résultats qui nous ont conduits à conclure que la première action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique n'est représentée ni par l'équation de Matthiessen et Foster, ni par celle de Liecht. En ce qui concerne les résultats obtenus par ce dernier chimiste, ils sont susceptibles d'interprétations suffisantes

(1) Journal of the chemical Society, 1863, p. 342.

(2) Annalen der Chemie, tome supplémentaire VII, p. 126.

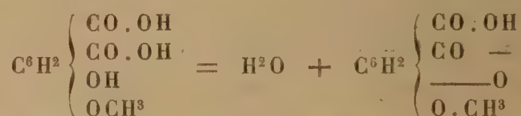
ment différentes; tandis que, pour ce qui concerne l'équation de Matthiessen et Foster, bien qu'elle représente une réaction qui a réellement lieu, le corps formé en vertu de cette réaction paraît être simplement, à en juger d'après l'état actuel de nos expériences, de l'acide protocatéchique et non un isomère. Semblablement, nous trouvons que l'acide « méthyle-hypogallique » est simplement un acide monométhyle-protocatéchique.

La première action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique paraît être exactement celle que l'on peut attendre d'après le caractère de l'action de cet acide sur l'acide opianique et sur la méconine, telle qu'elle a été étudiée par Matthiesien et Foster, c'est-à-dire l'élimination d'un seul groupe de méthyle, en vertu de la réaction :



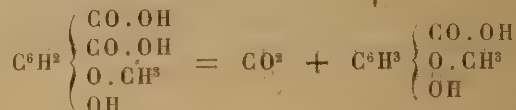
D'accord avec la nomenclature de Matthiessen et Foster, ce corps peut être appelé *acide méthyle-normal-hémipinique* ou plus brièvement *acide méthyle norhémipinique.*

Quand on prolonge l'action, ce corps paraît subir des changements ultérieurs; les valeurs numériques obtenues par Liechti, dans le cas de son « acide hémipinique » et dans une certaine mesure celles obtenues par Matthiessen et Foster, avec leur acide hypogallique, rendent très-probable que, dans certaines conditions, l'acide méthyle-norhémipinique perd les éléments d'eau, en formant un corps qui ne peut guère être l'analogue de l'anhydride hémipinique, car il cristallise dans l'eau, avec eau de cristallisation, mais qui peut bien être l'analogue du salicylide, car il est possible qu'il se forme ainsi :

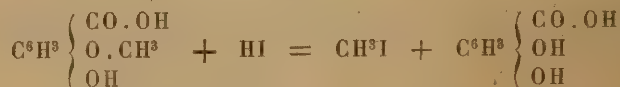


Nous n'insisterons pas cependant pour soutenir que cette réaction ait lieu ou que ce corps se forme; car nous n'avons pas réussi à reproduire les conditions dans lesquelles un corps cristallin, ayant les propriétés attribuées à l'acide opinique, est engendré directement par l'acide hémipinique, bien que nous ayons obtenu des indications d'après lesquelles une telle substance se forme quand on chauffe l'acide méthyle-norhémipinique (§ 6).

Nous trouvons qu'une transformation certainement subie par l'acide méthyle-norhémipinique est représentée par l'équation :



Le corps qui résulte de cette décomposition est l'acide « méthyle-hypogallique » de Matthiessen et Foster, ou, comme on peut l'appeler plus justement, l'*acide méthyle-protocatéchique*; ce corps perd du méthyle, en formant de l'acide méthyle-protocatéchique ordinaire :



Ces trois acides, l'acide méthyle-norhémipinique, l'acide méthyle-protocatéchique et l'acide protocatéchique sont les seuls corps que nous ayons pu isoler des produits de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique; cette circonstance, cependant, n'exclut pas la possibilité de la formation, dans d'autres conditions, d'un acide isomère avec l'acide protocatéchique (l'acide hypogallique de Matthiessen et Foster); seulement les résultats obtenus par ces chimistes peuvent être interprétés autrement.

Voici les données desquelles on a tiré ces conclusions. De l'acide hémipinique pur a été chauffé légèrement avec six ou sept fois son poids d'acide iodhydrique à 50 pour 100 et un peu de phosphore amorphe dans un matras pourvu d'un condenseur bien refroidi; le dégagement d'iodure de méthyle a commencé promptement; mais il ne s'est échappé d'abord que des traces d'acide carbonique; lorsque nous avons eu chauffé très-doucement pendant quelques minutes, la production d'iodure de méthyle a considérablement diminué, tandis que le dégagement d'acide carbonique augmentait, et au bout d'un quart d'heure, il s'est condensé une qualité absolument inappréciable de globules d'iodure de méthyle, le dégagement d'acide carbonique étant plus grand que jamais.

La quantité théorique d'iodure de méthyle pour l'équation de Matthiessen et Foster :

$$C^{10}H^{10}O^{6} + 2HI = 2CH^{3}I + CO^{2} + C^{7}H^{6}O$$

et pour celle de Liechti :

$$2\,C^{10}H^{10}O^{6} + 4HI = 4\,CH^{3}I + C^{2}H^{2}O^{4} + C^{14}H^{10}O^{8}$$

est de 125 pour 100 de l'acide hémipinique employé (desséché à 100 degrés); dans deux expériences, les quantités totales rassemblées n'ont été que de 65 et 75 pour 100. La quantité d'acide carbonique rassemblée du commencement à la fin d'une expérience conduite avec beaucoup de soin ne s'élevait pas à plus du cinquième de celle exigée pour la première de ces deux réactions; tandis que, d'autre part, on n'a pas pu trouver trace d'acide oxalique dans le prodnit, et il ne s'est pas dégagé si peu que ce soit d'oxyde de carbone pendant la réaction.

Ces résultats montrent clairement qu'aucune des réactions précédentes n'exprime correctement la transformation qui a lieu, puisque l'acide oxalique, si toutefois il se forme et se dédouble ensuite, doit nécessairement dégager non-seulement plus d'acide carbonique qu'on n'en trouve, mais aussi de l'oxyde de carbone. D'autre part, ils sont complétement en harmonie avec les réactions que nous avons citées plus haut comme ayant lieu, c'est-à-dire les réactions dans lesquelles l'acide méthyle-norhémipinique est d'abord produit par élimination d'un groupe de méthyle et est ensuite partiellement converti en acide méthyle-protocatéchique (méthyle-hypogallique) par perte de $CO^2$, cet acide méthyle-protocatéchique étant partiellement transformé en acide protocatéchique par élimination d'un second groupe de méthyle; de cette manière, 100 parties d'acide hémipinique desséché à 100 degrés formeraient un peu plus de 62 parties d'iodure de méthyle, en même temps qu'une quantité comparativement petite d'acide carbonique, ce dernier ne se produisant qu'en petite quantité pendant la première partie de la réaction, mais plus abondamment après, au fur et à mesure que la quantité d'acide méthyle-norhémipinique augmente.

Dans une expérience (A), le liquide acide que nous avons obtenu en chauffant l'acide hémipinique avec de l'acide iodhydrique jusqu'à ce que le dégagement d'iodure de méthyle eût presque cessé a été dilué avec de l'eau et filtré, et le liquide filtré a été agité avec un grand volume d'éther; l'extrait éthéré a laissé par évaporation un résidu sirupeux qui a été dissous dans l'eau et traité par le charbon animal; nous avons placé le liquide au-dessus de l'acide sulfurique, pour qu'il cristallisât par évaporation spontanée. Il ne s'est pas séparé de cristaux ressemblant aux cristaux bien définis de « l'acide opinique »; mais, au fur et à mesure que le liquide s'est évaporé, il s'est formé, sur les côtés du vase, des croûtes de petits cristaux ressemblant à une efflorescence et devenant brunâtres à la surface par exposition à l'air. Nous les avons séparés de la liqueur-mère par filtration et aspiration, et nous avons essayé de les faire cristalliser à nouveau dans une très-petite quantité d'eau chaude; il ne s'est pas formé du tout de cristaux, mais lorsque nous avons laissé le liquide reposer au-dessus de l'acide sulfurique, les mêmes petits cristaux ressemblant à une efflorescence ont reparu. A cet égard et sous d'autres rapports, ce produit correspond exactement à « l'acide isopinique » de Liechti.

Dans une autre expérience, nous avons traité le produit selon le procédé suivi par Liechti; le liquide acide étant dilué avec de l'eau et bouilli avec un excès d'oxyde de mercure fraîchement précipité, bien lavé; la liqueur filtrée était alors traitée par le

charbon animal, concentrée jusqu'à un petit volume et abandonnée à la cristallisation. En opérant ainsi, Liechti obtenait deux récoltes successives de cristaux; la première consistait en ce qu'il appelait « acide opinique » représenté par la formule $C^{14}H^{10}O^8, 3H^2O$, perdant son eau de cristallisation à 100 degrés, mais non par repos au-dessus de l'acide sulfurique; la seconde substance nommée par lui « acide isopinique » était beaucoup plus soluble dans l'eau; desséchée à l'air, elle était représentée par la même formule, mais perdait les deux tiers de son eau de cristallisation au-dessus de l'acide sulfurique. Nos résultats, cependant, ont conduit à des conclusions très-différentes.

Par repos au-dessus de l'acide sulfurique pendant quelques jours, la liqueur concentrée a déposé une petite quantité de cristaux difficilement solubles dans l'eau froide; ils ont été lavés à l'eau froide et recristallisés dans l'eau bouillante; les cristaux ainsi obtenus, loin de posséder la composition de « l'acide opinique » étaient simplement de « l'acide méthyle-hypogallique » (voir § 7); ils étaient anhydres et fondaient à 249-250 degrés (corrigé). (Liechti dit que « l'acide opinique » fond complétement à 148 degrés). Ils n'ont pas donné de coloration avec le perchlorure de fer. [Liechti dit que son acide opinique produit avec ce réactif une belle coloration lilas (violet bleuâtre)]; et, enfin, ils ont fourni à l'analyse des nombres complétement différents de ceux exigés pour la formule de Liechti. Nous avons trouvé 57.57 pour 100 de C et 4.93 pour 100 de H. Le calcul pour $C^8H^8O^4$ conduit à 57.14 et 4.76.

La liqueur séparée des cristaux susdits par filtration a abandonné par le repos des cristaux très-solubles ressemblant précisément à ceux obtenus dans l'expérience (A). Ce sont ces spécimens qui ont servi aux déterminations ci-dessous.

Nous avons trouvé que, comme Liechti l'avait dit dans le cas de « l'acide isopinique », on n'obtenait pas de poids constant en desséchant à 100 degrés; nous avons constaté que la perte de poids après la première heure était faible, mais qu'elle était toujours suffisamment perceptible pour exercer une action marquée sur les résultats; cette perte a été finalement attribuée à la décomposition de l'acide méthyle-norhémipinique en acide carbonique et en acide méthyle-protocatéchique (voir § 6). D'autre part, nous avons trouvé que les cristaux, quand ils étaient exposés à l'air pendant quelques heures en couche mince jusqu'à ce qu'ils fussent secs au toucher, perdaient beaucoup de leur poids par une exposition ultérieure à l'air, tandis qu'au-dessus de l'acide sulfurique ils finis saient par perdre tellement qu'ils n'abandonnaient plus que 2 ou 3 pour 100 par chauffage à 100 degrés pendant une heure.

Les combustions ont été faites avec des substances desséchées pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique, et finalement maintenues au bain-marie pendant une heure; nous avons trouvé que la perte, pendant une seconde heure de bain-marie, ne dépassait pas 0.7 pour 100: elle était apparemment due, en totalité, à la perte d'acide carbonique.

Les pertes de poids par dessiccation et chauffage, les nombres obtenus par la combustion concordent avec la formule $C^9H^8O^6, 2H^2O$ autant qu'on pouvait l'attendre d'une substance aussi efflorescente et aussi décomposable; cependant ils ne concordent aucunement ni avec la formule de Matthiessen et Foster, $C^7H^6O^4, 1\,^1/_2H^2O$, ni avec la formule de Liechti, $C^{14}H^{10}O^8, 3H^2O$.

Des essais faits en vue de contrôler la formule de l'acide méthyle-norhémipinique au moyen de ses sels de plomb n'ont pas donné de résultats certains, vu la facilité avec laquelle ces sels se décomposent.

« L'acide isopinique » décrit par Liechti concorde exactement, dans ses propriétés physiques et ses réactions, avec l'acide méthyle-norhémipinique; on peut en conclure que cet acide est simplement de l'acide méthyle-norhémipinique plus ou moins pur.

En ce qui concerne « l'acide opinique, » les résultats précédents semblent indiquer que ce produit pouvait être simplement un mélange d'acide méthyle-protocatéchique (« acide méthyle-hypogallique ») et d'acide méthyle-norhémipinique; l'assertion de Liechti, selon laquelle ce corps, quand on le desséchait au-dessus de l'acide sulfurique, ne perdait pas d'eau de cristallisation, mais perdait 15.16 pour 100 quand on le chauffait ensuite à

100 degrés, est opposée à cette manière de voir. Cependant, comme, dans nos expériences, il ne se forme pas d'acide oxalique ou d'oxyde de carbone, produit de décomposition de l'acide oxalique, ce résultat négatif tend à prouver que le mode de formation de la substance en question ne pouvait pas être celui déduit par Liechti, et par conséquent il semble plus raisonnable de supposer que le produit de Liechti avait la composition $C^9H^6O^5.2H^2O$, formule avec laquelle s'accordent les nombres trouvés par lui.

Si l'on admet que cette opinion soit correcte, « l'acide opinique » serait, comme il a été dit plus haut, un corps dérivé de l'acide méthyle-norhémipinique par la réaction :

$$C^9H^8O^6 = H^2O + C^9H^6O^5$$

La description de l' « acide hypogallique » donnée par Matthiessen et Foster rend très-probable que, malgré l'étroite concordance entre les nombres analytiques trouvés et ceux exigés pour la formule $C^7H^6O^4, 1\,^1/_2H^2O$, ce corps peut avoir été simplement de « l'acide opinique » impur, le corps mélangé étant uniquement de l'acide hémipinique inaltéré.

Un mélange de quantités à peu près égales « d'acide opinique » et d'acide hémipinique donnerait donc des nombres concordant exactement avec ceux trouvés par Matthiessen et Foster. « L'acide hypogallique » est décrit comme légèrement soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; il se sépare de l'eau chaude en petits cristaux prismatiques réunis par groupes ressemblant à des étoiles; le point de fusion est situé vers 180 degrés; il y a décomposition préalable. Liechti annonce que « l'acide opinique » cristallise en prismes brillants, incolores, de 1 centimètre de longueur environ, fondant à 148 degrés, facilement solubles dans l'eau, surtout à chaud, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. L'acide hémipinique cristallise souvent en groupes ressemblant à des étoiles, il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool; il fond à 182 degrés. « L'acide opinique » et l'acide « hypogallique » concordent dans quelques réactions qualitatives, c'est-à-dire dans les réactions avec le nitrate d'argent ammoniacal et le perchlorure de fer; « l'acide opinique, » cependant, ne réduisait pas une solution alcaline de cuivre, tandis que « l'acide hypogallique » la réduisait.

Quel qu'eût été notre désir de déterminer la véritable constitution de cet « acide hypogallique », nous n'avons pu entreprendre cette tâche, parce que nous n'avons pas réussi à obtenir une quantité suffisante de ce produit, pour y découvrir les propriétés de l'acide « opinique » ou de l' « acide hypogallique. »

Nous pouvons remarquer en outre qu'il se trouvait peut-être de l'acide protocatéchique dans « l'acide hypogallique » de Matthiessen et Foster; nous avons trouvé que l'acide méthyle-norhémipinique peut être mélangé avec au moins son propre poids d'acide protocatéchique sans produire de nuance verdâtre marquée dans la coloration avec le perchlorure de fer. Ce qui rend probable qu'il se forme réellement de l'acide protocatéchique par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique, ce n'est pas seulement la quantité d'iodure de méthyle dégagé et la production d'acide méthyle-protocatéchique (« méthyle-hypogallique, ») corps facilement déméthylisé par les acides, ce sont aussi les observations suivantes : le mélange d'iodure et d'oxyde de mercure obtenu dans l'expérience B, a été traité par l'hydrogène sulfuré et la liqueur filtrée a été agitée avec de l'éther; en évaporant et en faisant cristalliser le résidu dans l'eau, nous avons obtenu des cristaux fondant à 190 degrés après dessiccation à 100 degrés, donnant avec le perchlorure de fer la réaction de l'acide protocatéchique, formant un sublimé de pyrocatéchine quand on les chauffait avec de la pierre ponce et donnant à l'analyse élémentaire, après dessiccation à 100 degrés, une proportion de $CO^2$ et de $H^2O$ conduisant à $C^7H^6O^4$. (Voir aussi § 6.)

Quand on fond l'acide méthyle-norhémipinique avec de la potasse caustique à 240 degrés, il ne se produit pas de carbonisation, mais la faculté de donner une teinte bleue avec le perchlorure de fer est complétement détruite; en acidulant et en extrayant par l'éther, on n'obtient que de l'acide protocatéchique, résultat que l'on peut évidemment

annoncer *à priori* d'après la nature de la réaction qui se produit quand on traite semblablement l'acide hémipinique (§ 3).

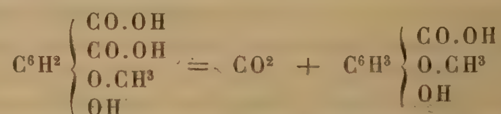
L'action peut être représentée par l'équation :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{array}\right. + 2KOH = K^2CO^3 + CH^3.OH + C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\OH\end{array}\right.$$

L'alcool méthylique subit probablement une réaction ultérieure pendant qu'il est encore à l'état naissant.

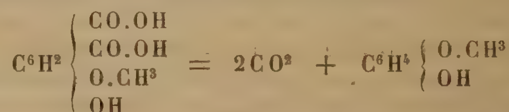
(B). — *Action de la chaleur.*

Quand on chauffe l'acide méthyle-norhémipinique à 100 degrés pendant quelque temps, comme on l'a dit plus haut, il se dégage une petite quantité d'acide carbonique; à des températures plus élevées et surtout au-dessus du point de fusion, ce dégagement devient plus rapide; quand on chauffe avec un grand excès de poudre de pierre ponce, on obtient un sublimé dont une portion est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante et cristallise en petites prismes par refroidissement; ces prismes n'ont pas donné de coloration avec le perchlorure de fer et ont fondu à 249 degrés (corrigé); ils étaient donc évidemment de l'acide méthyle-protocatéchique (« méthyle-hypogallique, » voir § 7) formé par la réaction.



$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{array}\right. = CO^2 + C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{array}\right.$$

A côté de l'acide méthyle-protocatéchique, il y avait aussi dans le sublimé une substance oléagineuse donnant avec le perchlorure de fer, après solution dans l'alcool, une coloration verte; c'était, selon toute probabilité, du gaiacol (monométhyle-pyrocatéchine), formé par l'acide méthyle-norhémipinique selon la réaction :



$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{array}\right. = 2CO^2 + C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O.CH^3\\OH\end{array}\right.$$

parallèle à celle selon laquelle l'acide hémipinique forme de la diméthyle-pyrocatéchine.

Tiemann a récemment montré que l'acide vanillique, la seconde modification de l'acide méthyle-protocatéchique (Voir § 7), distille du gaiacol pur quand on le chauffe avec de la chaux éteinte (1).

Quand on maintient en fusion, pendant une demi-heure, à une température de 160-170 degrés environ, de l'acide méthyle-norhémipinique, il demeure un résidu sombre, soluble dans l'ammoniaque; si l'on évapore à siccité la solution ammoniacale, il reste, quand on dissout le résidu dans l'eau, une substance qui ressemble à de l'humus; en ajoutant à la solution filtrée une goutte d'acide chlorhydrique, en évaporant à siccité et en traitant le résidu par un peu d'eau froide, on laisse, non dissous, des flocons cristallins solubles dans l'eau chaude et formant avec le perchlorure de fer une coloration violet-bleuâtre parfaitement différente de la teinte bleu pur donnée par l'acide méthyle-protocatéchique; nous n'avons obtenu que de petites quantités de ce produit, de sorte que nous n'avons pu l'étudier, mais d'après son mode de production et la couleur qu'il donne avec le perchlorure de fer, il semble très-probable que cette substance soit « l'acide opinique » de Liechti, formé, comme je l'ai indiqué plus haut (§ 5), conformément à la réaction :

$$C^9H^8O^6 = H^2O + C^9H^6O^5$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1123.

(C). — *Action des hydracides.*

Quand on fait bouillir de l'acide méthyle-norhémipinique pendant cinq heures avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique dilué (1 partie d'acide saturé pour 2 ou 3 d'eau), des cristaux d'acide méthyle-protocatéchique impur se déposent par le refroidissement et par le repos ; la liqueur filtrée, agitée avec de l'éther, laisse, après évaporation de l'extrait, un résidu cristallin consistant principalement en acide protocatéchique, fondant à 196 degrés, ainsi qu'en un peu d'acide méthyle-norhémipinique inaltéré ; l'acide protocatéchique est évidemment formé par l'élimination du méthyle hors de l'acide méthyle-protocatéchique produit d'abord par l'élimination de $CO^2$ sous l'influence de la chaleur (§ 7).

(§ 7). — Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hémipinique.

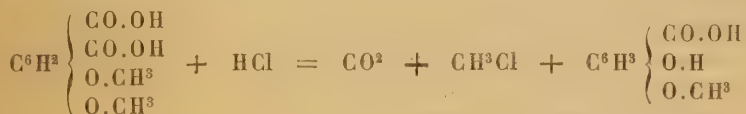
L'acide hémipinique pur a été chauffé avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, sous la paraffine, au bain-marie, pendant douze heures. Le liquide a été alors évaporé presque à siccité, abondamment dilué avec de l'eau et bouilli ; la liqueur filtrée était brun sombre, et elle a déposé par le refroidissement et le repos, des cristaux fortement colorés, très-peu solubles dans l'eau ; le résidu, ressemblant à de l'humus, a été traité par l'ammoniaque et évaporé presque à siccité, puis bien lavé à l'eau chaude ; il est resté beaucoup d'humus insoluble et nous avons obtenu une solution foncée contenant le sel ammoniacal d'un acide très-peu soluble dans l'eau. Nous avons partiellement décoloré ce sel ammoniacal et celui que nous avions formé en dissolvant dans l'ammoniaque les cristaux, à coloration foncée, provenant du liquide aqueux ; à cet effet, nous avons ajouté avec précaution l'acide dilué, jusqu'à ce que tout excès d'ammoniaque eût été neutralisé et qu'une petite quantité de l'acide difficilement soluble se fût précipitée ; enfin, nous avons fait bouillir la liqueur filtrée avec du charbon animal purifié et nous avons obtenu ainsi une solution presque incolore, dont l'acide chlorhydrique a précipité une masse de fines aiguilles. Elles ne donnaient pas de coloration avec le perchlorure de fer. Desséchées à l'air, elles étaient anhydres ; elles fondaient à 251 degrés (*corrigé*).

Matthiessen et Foster ont trouvé que « l'acide méthyle-hypogallique » supportait une température de 245 degrés sans changement, mais qu'il fondait à une température un peu plus haute ; ils ont trouvé que cet acide se solidifiait par le refroidissement en une masse cristalline.

Les nombres obtenus par l'analyse ont conduit à $C^8H^8O^4$.

Il est donc manifeste que ce corps est bien « l'acide méthyle-hypogallique » de Matthiessen et Foster ; cependant, les expériences que nous avons exécutées montrent que cet acide est, en réalité, un *acide monométhyle-protocatéchique.*

L'équation :



$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{array}\right. + HCl = CO^2 + CH^3Cl + C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\O.H\\O.CH^3\end{array}\right.$$

peut expliquer comment cet acide se forme aux dépens de l'acide hémipinique.

Deux acides, ayant la composition de l'acide méthyle-protocatéchique, ont été récemment décrits par Tiemann et Rœmer (1). L'un de ces acides, l'acide vanillique, n'est manifestement pas identique avec « l'acide méthyle-hypogallique, » car il a une odeur de vanille ; il est plus soluble dans l'eau et fond à 211-212 degrés. L'autre, cependant, est décrit comme moins soluble dans l'eau que l'acide vanillique. Était-il identique avec « l'acide méthyle-hypogallique » ? Pour élucider ce point, nous avons préparé de l'acide méthyle-protocatéchique en chauffant ensemble 1 partie d'acide protocatéchique, 2 parties de potasse caustique et 2 d'iodure de méthyle, avec un peu d'alcool méthylique, dans

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 509.

un tube scellé, à 140-160 degrés, pendant quatre heures, et en faisant bouillir avec de la potasse l'éther méthylique méthyle-protocatéchique résultant de ce traitement; en ajoutant de l'acide chlorhydrique au produit de cette saponification, nous avons obtenu des cristaux qui, après purification par conversion en sel ammoniacal, traitement au charbon animal, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'eau bouillante, étaient anhydres, fondaient à 250-251 degrés (corrigé), correspondaient parfaitement, à tous égards, avec l'acide « méthyle-hypogallique » et donnaient, par la combustion, des nombres conduisant à $C^8H^8O^4$.

Pour fournir une autre preuve de l'identité de « l'acide méthyle-hypogallique » avec l'acide obtenu par méthylisation de l'acide protocatéchique, nous avons transformé le premier en acide diméthyle-protocatéchique, en le chauffant dans un tube scellé, à 140-160 degrés, pendant trois heures, avec 2 parties de potasse caustique et 2 d'iodure de méthyle, additionnées d'un peu d'alcool méthylique et en saponifiant par ébullition avec de la potasse l'éther méthylique résultant de cette opération; par addition d'acide chlorhydrique, il se séparait des cristaux qui, après purification, fondaient à 172-173 degrés. Après cristallisation dans l'eau bouillante et dessiccation à 100 degrés, l'acide a donné des nombres, d'où $C^9H^{10}O^4$.

Selon Kœlle (1), l'acide diméthyle-protocatéchique cristallise à l'état anhydre; cependant, le produit ci-dessus, après cristallisation dans l'eau bouillante et dessiccation à l'air jusqu'à constance de poids, a perdu, à 100 degrés, 10.30 pour 100, moyenne de deux expériences. On calcule 9.00 pour $C^9H^{10}O^4, H^2O$.

Les liqueurs-mères d'où s'était séparé « l'acide méthyle-hypogallique » (provenant de la réaction, décrite plus haut, de l'acide chlorhydrique sur l'acide hémipinique) ont été évaporées jusqu'à un petit volume. Pendant cette opération, il s'est séparé un peu « d'acide méthyle-hypogallique »; les liqueurs-mères concentrées ont été ensuite épuisées par l'éther; la solution éthérée a abandonné par évaporation une masse cristalline qui a été dissoute dans l'eau, décolorée par le charbon animal et abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique, pour qu'elle cristallisât par évaporation spontanée; nous avons obtenu ainsi une petite quantité de fins cristaux, surtout sous la forme d'une croûte qui tapissait les parois du vase. Ces cristaux étaient excessivement solubles dans l'eau et dans l'alcool et ressemblaient exactement à l'acide méthyle-norhémipinique. Avec une petite quantité de perchlorure de fer, ils ont donné une belle coloration bleue, virant au vert bleuâtre foncé par addition d'un peu plus de perchlorure; une addition ultérieure d'ammoniaque a changé la couleur en un rouge sang pourpré. Sous ce rapport, ils se comportaient précisément comme un mélange d'acide méthyle-norhémipinique, avec environ deux fois son poids d'acide protocatéchique, la coloration verte due à ce dernier ne devenant pas visible avant que l'on eût ajouté assez de perchlorure de fer pour convertir tout l'acide méthyle-norhémipinique en un composé bleu.

Cette conclusion est confirmée par les températures de fusion observées : une partie fondait aux environs de 150 degrés (le point de fusion de l'acide méthyle-norhémipinique), tandis que le reste ne fondait pas avant que la température n'eût dépassé 180 degrés (l'acide protocatéchique fond à 198 degrés).

Cette conclusion est corroborer aussi par l'analyse et par les faits suivants :

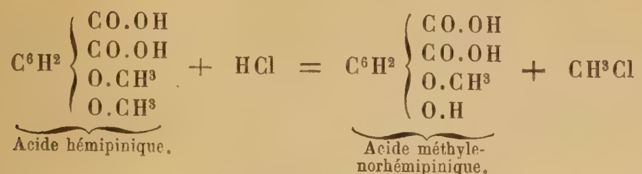
Par fusion avec de la potasse caustique à 240 degrés, il n'y avait pas carbonisation; mais on ne pouvait découvrir que de l'acide protocatéchique dans le produit, en acidifiant et en extrayant par l'éther; lorsqu'on chauffait avec de la pierre-ponce, il se sublimait un mélange de pyrocatéchine et d'acide « méthyle-hypogallique. » La première était reconnue à sa solubilité dans l'eau, laquelle formait des cristaux en s'évaporant à siccité, et à la réaction avec le perchlorure de fer; le second était distingué par sa presque insolubilité dans l'eau froide, par son point de fusion (249 degrés corrigé) et par son manque de réactions chromatiques avec le perchlorure de fer. (Voir § 6.)

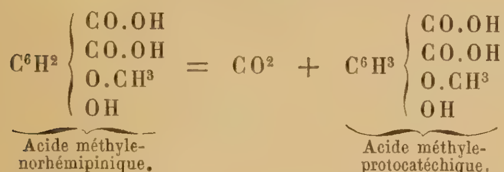
On peut donc conclure que les derniers produits de la réaction de l'acide chlorhydrique

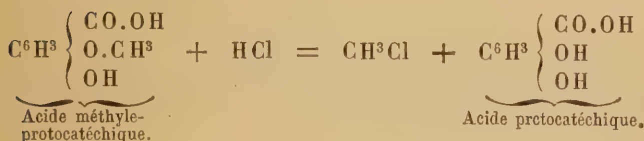
---

(1) *Annalen der Chemie*, 159, 240.

sur l'acide hémipinique sont les mêmes que ceux de la réaction de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire de l'acide méthyle-norhémipinique, de l'acide méthyle-protocatéchique (méthyle-hypogallique) et de l'acide protocatéchique, formés respectivement par les réactions :

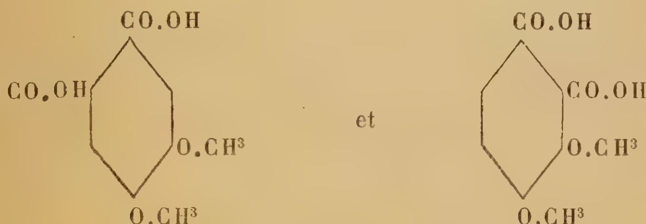



Ainsi, la première action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hémipinique est précisément analogue à celle de l'acide chlorhydrique sur la méconine et sur l'acide opianique, c'est-à-dire qu'elle consiste dans l'élimination d'un groupe méthyle.

Les résultats détaillés dans ce chapitre et dans les deux précédents ne réfutent pas d'une manière décisive l'opinion de Matthiessen et Foster, selon laquelle l'acide hémipinique est capable de donner naissance à un isomère de l'acide protocatéchique ; mais ils prouvent que la démonstration de l'existence d'un tel corps est très-incomplète. Toutefois, si même il était complétement prouvé que l'acide « hypogallique » n'est pas un isomère de l'acide protocatéchique, il ne serait pas possible de décider laquelle des deux formules :

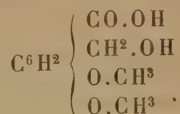



doit être adoptée pour l'acide hémipinique, puisque la formation seulement de l'acide protocatéchique et de ses dérivés, au moyen de l'acide hémipinique, n'est pas incompatible avec la seconde formule ; cependant la production d'un isomère de l'acide protocatéchique serait parfaitement incompatible avec la première.

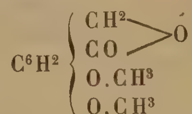
En ce qui concerne les noms d' « acide méthyle-hypogallique » et d' « acide isopinique », les résultats précédents montrent que ces deux noms sont mal choisis. Il sera préférable de nommer, à l'avenir, le premier de ces acides : *acide méthyle-protocatéchique* (l'autre acide monométhyle-protocatéchique, celui de Tiemann et Rœmer, étant distingué par la désignation d'*acide vanillique*), tandis que le second des deux acides sera plus correctement appelé : *acide méthyle-norhémipinique.*

### § 8. — Action de la potasse fondue sur la méconine.

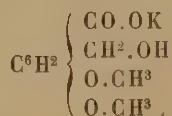
Si la méconine est l'anhydride d'un alcoolo-acide :



le premier produit de l'action de la potasse sur cet anhydride .



sera probablement :



On peut prévoir la production de diverses substances par l'action ultérieure de la potasse ; ainsi, on peut éliminer un groupe méthyle ou les deux ; le groupe $CH^2.OH$ peut être oxydé en $CO.OH$, et si la chaleur est suffisante, on peut éliminer $CO^2$. Pour voir quelle réaction, s'il s'en produit une, a lieu à une température de 200-210 degrés, une solution concentrée de potasse caustique a été évaporée jusqu'à ce qu'un thermomètre y marquât 190 degrés ; puis nous y avons ajouté graduellement, tout en agitant, assez de méconine sèche pour représenter un tiers du poids de la potasse caustique et nous avons maintenu le tout, pendant dix ou quinze minutes, à la température de 210 degrés. Après refroidissement, la masse a été dissoute dans l'eau et acidulée avec de l'acide sulfurique ; des gouttes oléagineuses de méconine inaltérée se sont alors précipitées, en même temps que quelques cristaux de sulfate de potassium ; la liqueur filtrée aqueuse a été agitée avec de l'éther, et l'extrait éthéré avec de l'ammoniaque diluée. Il s'est formé une solution d'un sel ammoniacal peu soluble ; cette solution a été acidifiée et traitée par l'éther frais, l'extrait a été évaporé à siccité et le résidu bouilli avec du charbon animal et de l'eau. Par évaporation de la solution aqueuse, faiblement jaunâtre ainsi obtenue, il s'est séparé des cristaux bien définis ; après égouttage et dessiccation à l'air, ces cristaux étaient anhydres et fondaient à 125 degrés (corrigé). Avec le perchlorure de fer, leur solution aqueuse donnait une belle teinte bleue, devenant rouge par addition ultérieure d'ammoniaque. L'analyse conduit à $C^9H^8O^4$.

Ce produit est donc de la *méthyle-norméconine*, apparemment identique avec celle que Matthiessen et Foster ont obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique ou iodhydrique sur la méconine (1).

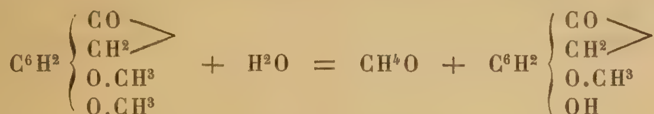
Liechti, je l'ai dit plus haut, avait observé que, quand on fond de l'acide opianique avec de la potasse, il se forme un acide donnant une coloration bleue avec les sels de fer. Liechti, cependant, n'a pas réussi à isoler la substance, ni à trouver la nature des réactions par lesquelles elle est produite ; il pensait qu'elle provenait de la décomposition de l'acide hémipinique formé en premier lieu et que c'était probablement de l' « acide hypogallique ».

En traitant la narcotine par la potasse caustique à 200-210 degrés, en agitant bien le tout, en acidifiant le produit et en le traitant par l'éther, on obtient une petite quantité d'un acide donnant, avec le perchlorure de fer et l'ammoniaque, les réactions de la méthyle-norméconine, et se transformant en acide protocatéchique quand on le chauffe avec de la potasse à 240 degrés. Cette substance est sans doute réellement de la méthyle-nor-

(1) *Journal of the chemical Society*, 1868, p. 360.

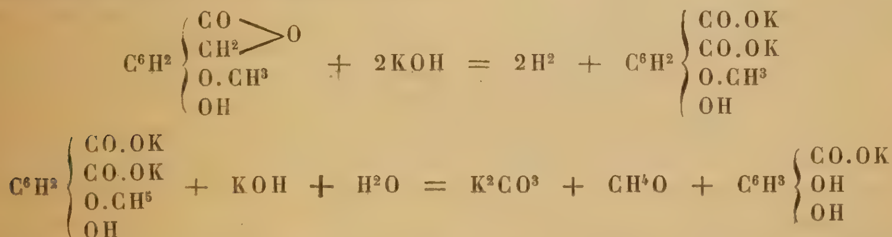
méconine, puisque Matthiessen et Wright ont montré que, quand on chauffe la narcotine jusqu'à commencement de décomposition, il se forme un peu de méconine, produite probablement par la réduction de l'acide opianique naissant, car l'acide opianique est, comme on l'a vu dans la première partie, le premier produit de décomposition.

La première action de la potasse caustique en fusion, sur la méconine, consiste donc simplement (comme avec les deux acides méthyle-protocatéchiques et avec l'acide diméthyle-protocatéchique) dans l'élimination du méthyle; la réaction peut être représentée par :



Le corps résultant de cette action est, comme l'ont montré Matthiessen et Foster, un acide faible (c'est-à-dire un phénol); une solution éthérée, agitée avec un peu de solution d'ammoniaque, forme un composé semblable à une gelée, peu soluble dans l'eau et reproduisant la substance primitive quand on le traite par les acides; la méconine pure ne donne pas de réaction de ce genre; ce composé perd beaucoup d'ammoniaque pendant la dessiccation; tout ce qui reste s'échappe quand on chauffe à 100 degrés. Un spécimen que nous avons préparé en ajoutant un excès de solution concentrée d'ammoniaque à une solution alcoolique chaude de méthyle-norméconine, en refroidissant et en desséchant à l'air la masse qui s'était séparée, a dégagé, à 100 degrés, 3.62 pour 100 d'ammoniaque (pesée à l'état de chlorure d'ammonium). La formule $C^9H^7(NH^4)O^4$ exige 8.63 pour 100.

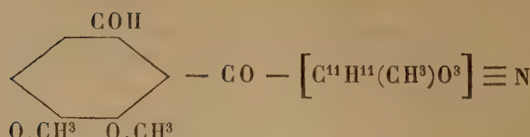
Quand on chauffe la méthyle-norméconine avec six ou sept fois son poids de potasse caustique à 230-240 degrés, il se produit une vive effervescence et de l'hydrogène se dégage en abondance. Le produit, quand on le dissout dans l'eau et qu'on l'acidifie, cède à l'éther un acide cristallin donnant une coloration verte avec le perchlorure de fer, devenant rouge pourpre avec l'ammoniaque et ressemblant, sous tous les rapports, à l'acide protocatéchique; après traitement par le charbon animal et recristallisation, l'acide, desséché à 100 degrés, fondait à 199 degrés (corrigé). Il a donné, à l'analyse, $C^7H^6O^4$. L'action de la potasse fondue sur la méthyle norméconine consiste donc, selon toute probabilité, à transformer cette dernière, par oxydation, en acide méthyle-norhémipinique qui est ensuite transformé (comme on l'a vu § 6) en acide méthyle-protocatéchique par élimination de CO.OH et de méthyle; ainsi :



On peut inférer de ces résultats et de ceux détaillés aux §§ 1 et 3 que le produit final de l'action de la potasse fondue sur l'acide opianique est simplement de l'acide protocatéchique, car chacune des substances formées en premier lieu, savoir la méconine et l'acide hémipinique, est transformée en cet acide par continuation de l'action.

Les résultats précédents ne suffisent pas à décider laquelle des deux formules (§ 4) :

et :




appartient à la narcotine; la formation des seuls dérivés de l'acide protocatéchique, au moyen de l'acide opianique, et de ses dérivés par diverses réactions n'est pas incompatible avec la seconde formule; cependant, la production d'isomères de dérivés de l'acide protocatéchique tendrait, si elle était établie, à montrer que la première formule est inapplicable.

---

## QUATRIÈME PARTIE

### De l'oxynarcotine, nouveau produit extrait de l'opium, et de ses relations avec la narcotine et la narcéine.

(Avril 1876)

#### § 1. — Manière d'isoler l'oxynarcotine.

Au cours de la préparation et de la purification de la narcéine, extraite des liqueurs de l'opium, une masse indistinctement cristalline reste souvent sans se dissoudre, quand on fait bouillir avec de l'eau la narcéine partiellement purifiée ; une certaine quantité de cette matière nous a été donnée, avec obligeance, en vue de ces recherches, par MM. Mac-Farlan et Comp., d'Édimbourg, auxquels nous sommes aussi redevables de la narcéine dont nous avons fait usage dans les expériences qui seront décrites ultérieurement ; les résultats de nos expériences tendent à montrer que ce produit brut contient un nouvel alcaloïde de l'opium.

Cette nouvelle base est à la narcotine ce que l'acide benzoïque est à l'aldéhyde benzoïque ; nous nous proposons de l'appeler *oxynarcotine*.

La matière brute qui nous avait été expédiée cédait à l'eau bouillante une grande quantité de narcotine ; mais nous avons trouvé qu'il était impossible d'obtenir par ce moyen une séparation complète de cette substance ; nous avons donc dissous la masse dans une quantité d'acide sulfurique dilué et chaud, de concentration connue, rigoureusement suffisante pour dissoudre toutes les bases précédentes (environ 3-4 équivalents d'acide); et la solution, séparée par filtration de l'humus non dissous, etc., a été neutralisée, pendant qu'elle était encore chaude, par addition de juste autant de solution de soude qu'il en fallait pour saturer l'acide employé. Il s'est précipité un épais magma de cristaux ayant la consistance de la pâte à papier ; après refroidissement et repos de quelques heures, ces cristaux ont été desséchés et bouillis successivement avec de petites quantités d'eau; il s'est aussi dissous beaucoup de narcéine, tandis que des cristaux sablonneux d'oxynarcotine à peu près pure ont fini par rester sans se dissoudre ; les liqueurs aqueuses ainsi obtenues ont déposé, par refroidissement, des cristaux ressemblant à de la pâte à papier, lesquels, traités de nouveau par l'eau bouillante, se sont dissous pour la plupart en laissant cependant un peu plus de cristaux sablonneux. Toutes les liqueurs-mères obtenues ont été traitées méthodiquement ; nous les avons fait évaporer et cristalliser, mais nous avons fait égoutter les cristaux ressemblant à de la pâte à papier et nous les avons fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce qu'enfin une séparation presque complète de la narcéine et de l'oxynarcotine eût été effectuée.

Nous avons trouvé que ces cristaux sablonneux retenaient de faibles traces de narcéine capable de se dissoudre par ébullition longtemps prolongée avec de l'alcool ; l'alcool filtré bouillant a déposé par le repos des cristaux graveleux d'oxynarcotine avec un peu des cristaux penniformes de narcéine ; cette dernière a été promptement dissoute par l'alcool chaud; la première ne l'a été que très-peu. Pour nous assurer que les cristaux sablonneux ne retenaient pas de narcéine, même après cette ébullition avec de l'alcool,

nous les avons dissous dans l'acide chlorhydrique, et le chlorhydrate recristallisé a été précipité par addition d'un léger excès de potasse caustique à la solution chaude; la narcéine est très-promptement dissoute par les alcalis ; l'oxynarcotine l'est moins.

Après dessiccation à 100 degrés pendant plusieurs heures, plusieurs analyses des cristaux purifiés ont donné des nombres qui s'appliquent assez bien à l'une ou l'autre des trois formules $C^{22}H^{23}NO^8$ ou $C^{22}H^{25}NO^8$ ou $C^{23}H^{25}NO^8$, mais mieux à la première, qui est la vraie formule, comme le montre la nature des produits de décomposition de la base.

Quand on dissout l'oxynarcotine dans de l'eau chaude contenant de 4 à 5 équivalents d'acide chlorhydrique, il se forme après le refroidissement une pâte de cristaux contenant (après avoir été bien pressés dans du papier à filtre) $C^{22}H^{23}NO^8, HCl, 2H^2O$.

L'oxynarcotine forme de petits cristaux micacés, sablonneux, très-peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, même à l'ébullition ; elle cristallise, sans changement, en cristaux graveleux, dans de grandes quantités de l'un ou de l'autre de ces dissolvants ; les deux sortes de cristaux diffèrent beaucoup de ceux de la narcéine, mais ils ne sont pas de ressembler aux cristaux de narcotine que l'on a préparés en les précipitant d'une solution chaude du chlorhydrate et en les faisant cristalliser dans l'alcool respectivement. L'oxynarcotine diffère de la narcotine en ce qu'elle est partiellement dissoute par l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant et pratiquement insoluble dans la benzine, l'éther et le chloroforme. Les alcalis fixes et leurs carbonates ajoutés à des solutions concentrées de ses sels la précipitent, mais avec des solutions plus diluées il ne se forme pas de précipité, avant quelque temps de repos, tandis que la base paraît être un peu soluble dans les alcalis.

Comme les chlorhydrates de narcotine et de narcéine, le chlorhydrate d'oxynarcotine se dédouble, au contact de l'eau chaude, en acide chlorhydrique et en sels plus basiques.

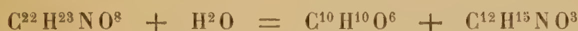
Le produit brut obtenu par MM. Macfarlan et Comp., et examiné par nous comme nous venons de le décrire, a été examiné, il y a quelques années, par M. Ludwig Mayer (1) qui ne nous paraît pas l'avoir préparé à l'état de pureté.

### ACTION DES AGENTS OXYDANTS SUR L'OXYNARCOTINE

Quand on traite la narcotine par les agents oxydants, la première décomposition a lieu (1re partie de ces recherches), conformément à la réaction :

$$C^{22}H^{23}NO^7 + H^2O = C^{10}H^{10}O^5 + C^{12}H^{15}NO^3.$$

il se forme de l'acide opianique et de l'hydrocotarnine, et cette dernière, pendant qu'elle se trouve encore à l'état naissant, est transformée par oxydation en cotarnine $C^{12}H^{13}NO^3$ ; on pouvait prévoir que, par une réaction parallèle, l'oxynarcotine se dédoublât, en formant à la fin, soit de l'acide opianique et une oxynarcotine, $C^{12}H^{13}NO^4$, soit de l'acide hémipinique et de la cotarnine ; la dernière de ces transformations est celle qui a lieu ; l'équation



$$C^{22}H^{23}NO^8 + H^2O = C^{10}H^{10}O^6 + C^{12}H^{15}NO^3$$

représente donc le premier changement qui se produit.

Pour nous assurer que l'acide hémipinique ainsi produit ne résultait pas de l'oxydation de l'acide opianique formé en premier lieu, il était nécessaire d'avoir un agent oxydant qui, tout en étant capable de dédoubler la narcotine et d'oxyder l'hydrocotarnine, fût incapable de transformer par oxydation l'acide opianique en acide hémipinique ; Matthiessen et Wright (2) ont montré que l'acide hémipinique est un tel agent ; mais pour nous assurer qu'il ne se forme réellement pas une quantité appréciable d'acide hémipinique par l'action de ce corps sur la narcotine, nous avons répété les expériences de Matthiessen et Wright. Nous avons fait bouillir du chlorhydrate de narcotine avec du perchlorure de fer pendant douze heures environ ; et nous avons bien agité avec de l'éther

(1) *Proceedings of the Philosophical Society, Glasgow*, 1871.

(2) *Philosophical Transactions*, 1869, p. 667.

le liquide refroidi; l'éther a laissé par évaporation une grande quantité d'acide opianique que nous avons fait recristalliser dans l'eau bouillante. Les résultats de l'analyse concordent bien avec $C^{10}H^{10}O^5$.

Les liqueurs-mères de l'acide opianique peu soluble ont été neutralisées par l'ammoniaque, filtrées et évaporées à siccité au bain-marie; l'eau n'a retiré au résidu qu'une très-petite quantité d'un sel d'ammonium capable de précipiter le perchlorure de fer, le nitrate d'argent et l'acétate de plomb; cette substance était juste en quantité suffisante pour donner ces réactions qualitatives sur des verres de montre, et l'acide hémipinique présent (si cet acide était réellement présent) ne s'élevait certainement pas à 1 pour 100 de l'acide opianique formé. On peut donc conclure que la narcotine ne forme pas une quantité considérable d'acide hémipinique par oxydation avec le perchlorure de fer, et *à fortiori* que l'acide opianique, quand il ne se trouve pas à l'état naissant, n'est pas oxydé d'une manière appréciable par cet agent; tandis que, comme Matthiessen et Wright l'ont montré, la narcotine forme pratiquement la quantité théorique d'acide opianique, par ébullition longtemps prolongée avec le perchlorure de fer.

En exécutant la même expérience avec l'oxynarcotine, nous n'avons pu isoler de l'extrait éthéré que de l'acide hémipinique; l'acide extrait a formé, par neutralisation avec du carbonate de sodium, un sel de sodium qui a été précipité par l'acétate de plomb; la liqueur filtrée n'a pas accusé de traces d'acide opianique par traitement à l'hydrogène sulfuré et agitation du liquide acidulé, avec de l'éther; du précipité de plomb, nous avons obtenu, par l'hydrogène sulfuré, un acide ressemblant à l'acide hémipinique, sous tous les rapports, donnant les mêmes réactions qualitatives, fondant avec perte d'eau à 180-181 degrés (l'eau de cristallisation ayant été préalablement chassée à 100 degrés), et formant de l'acide protocatéchique par fusion avec la potasse et de l'acide méthyle-norhémipinique par ébullition avec l'acide iodhydrique (3$^e$ partie). Le sel d'argent a donné une quantité de métal concordant avec $C^{10}H^{18}Ag^2O^6$.

Pour prouver qu'il s'était aussi formé de la cotarnine pendant l'action du perchlorure de fer sur l'oxynarcotine, nous avons précipité par un excès de carbonate de sodium les liqueurs restant après le traitement à l'éther; nous avons acidifié par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et nous l'avons laissée en contact avec du zinc pendant quelques jours, de manière à transformer en hydronarcotine toute cotarnine présente; finalement, nous avons ajouté de l'ammoniaque en excès et nous avons agité le tout avec de l'éther qui a dissous une base ressemblant, sous tous les rapports, à l'hydrocotarnine; la base brute, restée par évaporation de l'éther, ne cristallisait pas facilement; mais en la transformant en chlorhydrate, en faisant cristalliser et en pressant ce dernier, et finalement en traitant les cristaux pressés par l'ammoniaque et l'éther, nous avons obtenu de l'hydrocotarnine pure donnant avec de l'éther des cristaux caractéristiques fondant à 54 degrés. Le sel de platine a donné une quantité de métal correspondant à

$$(C^{12}H^{15}NO^3 . HCl)^2PtCl^4.$$

Par chauffage avec l'acide sulfurique, la base a donné les séries de couleurs caractéristiques de l'hydrocotarnine.

On peut inférer de ces résultats que si la formule structurale de la narcotine est

$$\left[C^{11}H^{11}(CH^3)NO^3\right] - CO - C^6H^2 \begin{cases} COH \\ O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases}$$

celle de l'oxynarcotine doit être

$$\left[C^{11}H^{11}(CH^3)NO^3\right] - CO - C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases}$$

c'est-à-dire que la narcotine est l'aldéhyde de l'oxynarcotine, aldéhyde à caractère complexe, à la fois acide carboxylé et base ammoniacale, les caractèresbasiques prédominant

toutefois considérablement. Il semble donc très-probable que l'oxynarcotine n'est pas un constituant immédiat de l'opium, mais seulement un produit d'altération de la narcotine, formé par oxydation atmosphérique, pendant l'extraction de la morphine.

Un résultat analogue paraît être produit par l'action d'autres agents oxydants sur l'oxynarcotine ; ainsi le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique forment de l'acide hémipinique que l'on peut isoler par extraction au moyen de l'éther et chauffage du sel ammoniacal avec un peu d'alcool. Lorsqu'on a eu chauffé de l'oxynarcotine à 140-150 degrés dans un tube scellé, avec de l'eau, pendant quinze ou vingt heures, la base a été fortement carbonisée et décomposée ; on n'a pu déceler dans le produit aucune trace de méconine, d'acide opianique ou d'acide hémipinique, ni d'alcaloïde solide, soluble dans l'éther. Il semblerait donc que, sous l'influence de l'eau seule, l'oxynarcotine ne se décompose pas aussi facilement que la narcotine, cette dernière formant de l'hydrocotarnine et de l'acide opianique (1re partie) qui est transformé, par réduction, en méconine, sous l'influence des produits auxquels donne naissance la décomposition partielle ultérieure de l'hydrocotarnine.

### § 3. — ACTION DES AGENTS OXYDANTS SUR LA NARCÉINE

L'instabilité particulière, en présence de l'eau chaude, des sels de narcotine, d'oxynarcotine et de narcéine, semble indiquer une analogie entre les structures des trois bases, ce qui est confirmé, en outre, par une observation que nous avons faite il y a quelque temps, savoir que, quand on fait fondre de la narcéine avec de la potasse caustique, il se forme de l'acide protocatéchique (voir § 4). La solubilité de la narcéine dans l'eau, et spécialement dans les solutions alcalines, tend à montrer que la structure de cette base se rapproche plus de celle de l'oxynarcotine que de celle de la narcotine.

#### A. — *Action de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium sur la narcéine.*

Quand on dissout de la narcéine dans 100 parties environ d'eau bouillante et qu'on ajoute du bichromate de potassium, il ne se produit qu'une faible réaction ou même il ne s'en produit pas du tout, et le bichromate n'est pas réduit d'une manière appréciable ; mais aussi si l'on ajoute de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer les oxydes de potassium et de chrome formés par la réaction du bichromate, une réduction considérable a lieu immédiatement (le liquide étant chaud) et il se dégage de l'acide carbonique. Quand on emploie plus de 2 parties de bichromate pour 1 de narcéine (environ 10 équivalents d'oxygène utile pour 1 d'alcaloïde) et que l'on fait bouillir le tout, on obtient un liquide vert, dont l'éther extrait un acide identique avec l'*acide hémipinique* que l'on peut obtenir, au moyen de la narcotine et de l'oxynarcotine, par oxydation ; la quantité de cet acide est d'environ 10 pour 100 de l'alcaloïde employé ou d'environ 18 pour 100 de la quantité théorique (on obtiendrait une quantité égale à 56 pour 100 de l'alcaloïde employé si la réaction était telle que 1 partie de narcéine donnât 1 partie d'acide hémipinique). Nous avons obtenu l'acide à l'état de pureté, en distillant l'éther de l'extrait, en transformant le résidu en sel ammoniacal, en évaporant ce dernier à siccité et en lavant le sel cristallin avec de l'alcool, ce qui a entraîné quelques impuretés goudronneuses, et finalement en agitant avec de l'éther la solution du sel acidifié ; il s'est formé, par évaporation spontanée, des cristaux paraissant avoir la formule $C^{10}H^{10}O^6, 2H^2O$.

Après dessiccation à 100 degrés l'acide fondait complétement à 182-183 degrés, tout en dégageant beaucoup d'eau (la même température a été trouvée pour un spécimen d'acide pur, provenant de la narcotine, examiné simultanément). Après chauffage à 110 degrés pendant quelque temps, il y a eu perte d'eau et le résidu, après cristallisation dans l'alcool absolu, correspondait absolument par toutes ses propriétés à l'anhydride hémipinique de la narcéine :

$$C^{10}H^{10}O^6 = H^2O + C^{10}H^8O^5$$

Cet anhydride hémipinique de la narcéine fondait à 166-167 degrés, exactement à la

même température que celle observée sur un spécimen, provenant de la narcotine, examiné en même temps.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, l'acide hémipinique de la narcéine a donné naissance à un corps qui, comme l'acide méthyle-norhémipinique (1), produit une coloration bleue avec le perchlorure de fer; fondu avec de la potasse caustique à 230-240 degrés, le même acide hémipinique de la narcéine a formé de l'acide protocatéchique; son sel ammoniacal a précipité les solutions de plomb, d'argent et de fer, juste de la même manière que le sel ammoniacal préparé avec l'acide provenant de la narcotine.

Les liqueurs chromiques, d'où l'acide hémipinique avait été extrait par l'éther, ont été traitées par le carbonate de potassium, qui y a formé un précipité, et la liqueur filtrée a été distillée avec de la potasse caustique. Une base volatile a été ainsi expulsée; elle a été reçue dans l'acide chlorhydrique et la solution obtenue a été évaporée à siccité et traitée par l'alcool absolu; il s'est dissous du chlorhydrate de méthyle-amine.

Cette formation de méthyle-amine et d'acide hémipinique montre qu'il peut exister trois groupes de méthyle dans la narcéine (comme dans la narcotine), le troisième étant du côté azoté du composé et les deux autres étant reliés au noyau de la benzine.

B. — *Action du perchlorure de fer sur la narcéine.*

Nous avons traité cet alcaloïde comme nous avions traité la narcotine et l'oxynarcotine; *il ne s'est pas formé de trace distincte d'acide opianique, mais, au lieu de cet acide, une proportion considérable d'acide hémipinique*, le perchlorure de fer étant simultanément réduit.

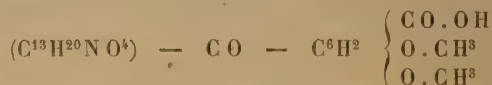
C. — *Action d'autres oxydants et de l'eau sur la narcéine.*

Quand on fait bouillir la narcéine avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide hémipinique, mais seulement en petite quantité.

Lorsqu'on mélange une solution aqueuse de narcéine avec du permanganate de potassium, ce dernier est décoloré plus ou moins rapidement, selon la température, et il se précipite un hydrate de manganèse brun; la liqueur filtrée, quand on l'acidifie et qu'on agite avec de l'éther, forme une matière goudronneuse, non cristalline, avec un peu peu d'acide hémipinique: ce dernier a été reconnu à ses réactions qualitatives.

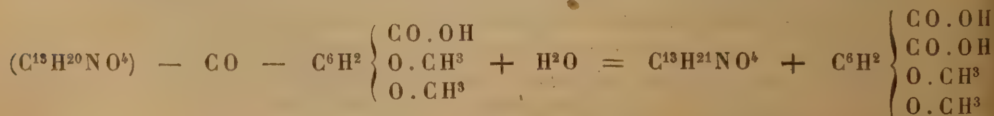
Quand on chauffe la narcéine à 140-150 degrés, pendant quinze à vingt heures, avec de l'eau, dans un tube scellé, cette narcéine se carbonise et se décompose, mais elle ne forme ni méconine, ni acide opianique, ni acide hémipinique, ni aucune base solide, soluble dans l'éther; il se produit cependant ainsi une trace de méthyle-amine.

Il est facile de représenter les résultats précédents si l'on attribue à la narcéine la formule de structure



$$(C^{13}H^{20}NO^4) - CO - C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases}$$

qui ne diffère de celle de l'oxynarcotine que par le caractère du radical azoté; on peut ainsi expliquer facilement comment se forme l'acide hémipinique et comment l'acide opianique ne s'en forme pas par oxydation. Tous les essais tentés pour rechercher ce que devient l'azote de la narcéine pendant l'oxydation ont échoué; la base, $C^{13}H^{21}NO^4$, que l'on peut supposer être corrélative à l'hydrocotarnine dans la série de la narcéine et qui, en même temps que l'acide hémipinique, est sans doute produite par la réaction.



$$(C^{13}H^{20}NO^4) - CO - C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases} + H^2O = C^{13}H^{21}NO^4 + C^6H^2 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \\ O.CH^3 \\ O.CH^3 \end{cases}$$

se résinifie apparemment et s'altère d'autre façon avec plus de rapidité que l'hydrocotarnine, de sorte que, jusqu'à présent, nous n'avons pu obtenir ni cette base ni ses pro-

(1) *Journal of the chemical Society*, t. XXI, p. 262.

duits d'altération en un état convenable pour l'analyse; nous n'avons pu retirer du produit de l'oxydation de la narcéine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique aucune base analogue, soit à la cotarnine, soit à l'hydrocotarnine; la seulesubstance que l'on puisse obtenir suffisamment pure pour l'étudier est une petite quantité de narcéine inaltérée.

§ 4. — ACTION DE LA POTASSE SUR LA NARCÉINE

Dans l'espoir d'obtenir, s'il était possible, la base hypothétique $C^{13}H^{21}NO^4$, en faisant réagir les solutions alcalines sur la narcéine, nous avons fait bouillir la narcéine pendant différents laps de temps avec de la potasse caustique très-diluée et des solutions de carbonate de potassium; nous n'avons pas atteint le résultat désiré, mais nous avons obtenu une petite quantité d'un nouveau corps qui paraît se rattacher étroitement à la narcéine. De l'ammoniaque et de l'ammoniaque méthylée ont été chassées pendant l'ébullition; nous les avons recueillies dans l'acide chlorhydrique dilué, et nous les avons séparées par l'alcool absolu, après les avoir évaporées à siccité. Nous avons constaté qu'il ne s'était pas formé de pyridine ni d'autres bases volatiles analogues. La production de la triméthyle-amine paraît confirmer la conclusion à laquelle nous sommes arrivés, § 3 (A), savoir que la narcéine, comme la narcotine, contient trois groupes $CH^3$; par conséquent que la base hypothétique $C^{13}H^{21}NO^4$ devrait posséder la formule $C^{12}H^{18}(CH^3)NO^4$, analogue à celle de l'hydrocotarnine, $C^{11}H^{12}(CH^3)NO^3$.

Le seul produit que nous ayons pu retirer des liqueurs potassiques dans un état de pureté suffisant pour l'analyse était une sorte d'acide faible; nous l'avons séparé en acidulant et en agitant avec de l'éther; nous avons remué l'extrait éthéré avec de la potasse et nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique au liquide alcalin ainsi obtenu. Des flocons goudronneux se sont précipités. Après deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant, cette substance a formé de petits cristaux blancs fondant à 210 degrés, en se décomposant un peu, dans un tube capillaire; maintenue à 200-205 degrés pendant quelques minutes, elle fonçait en couleur et fondait un peu au-dessous de 210 degrés; elle était peusoluble dans l'eaufroide et dans l'eau chaude et dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther; la solution avait une réaction acide. Le produit, desséché à 100 degrés, paraît avoir la formule $C^{23}H^{23}NO^8$.

Nous n'avons retiré de la narcéine que très-peu de cette substance; 100 grammes d'alcaloïde ne nous ont donné que la quantité suffisante pour quelques analyses. Si l'on admet que la formule précédente soit correcte, cet acide peut être regardé comme formé au moyen de la narcéine par élimination de l'hydrogène et des éléments de l'eau :

$$C^{23}H^{29}NO^9 - H^2O - 2H^2 = C^{23}H^{23}NO^8.$$

Tout ce que nous avons pu élucider sur la structure de ce corps, c'est que, par fusion avec de la potasse caustique, il a formé une petite quantité d'un acide donnant toutes les réactions de l'*acide protocatéchique*. En traitant la narcéine de la même manière, en agitant bien l'alcaloïde à moitié fondu avec la potasse et maintenu à une température de 230-240 degrés, nous avons obtenu une quantité un peu plus grande d'acide protocatéchique.

La substance desséchée fondait à 197 degrés (corrigé); chauffée avec de la pierre-ponce, elle laissait distiller de la pyrocatéchine.

Il faut mentionner spécialement que cette production d'acide protocatéchique, au moyen de la narcéine, par la potasse fondue, n'est pas visiblement précédée d'une formation de méthyle-norméconine, ce qui a lieu pour la narcotine (3e partie). Divers essais que nous avons faits à des températures inférieures, pour obtenir cette subtance, ont été stériles. Ce résultat négatif est précisément celui que l'on doit trouver si la narcotine et la narcéine ne diffèrent qu'en ce que l'une contient $COH$ comme noyau de benzine latéral et que l'autre renferme $CO.OH$ dans la même position; la narcotine forme d'abord de l'acide opianique, dont le caractère aldéhydique permet la formation de la méconine et par conséquent de la méthyle-norméconine, qui est partiellement transformée en acide proto-

catéchique; tandis que la narcéine forme d'abord de l'acide hémipinique, qui ne peut pas être réduit à l'état d'acide opianique ou de méconine et qui, par conséquent, ne peut pas former de méthyle-norméconine, bien que par l'action continue de la potasse il soit transformé en acide protocatéchique.

---

## CINQUIÈME PARTIE

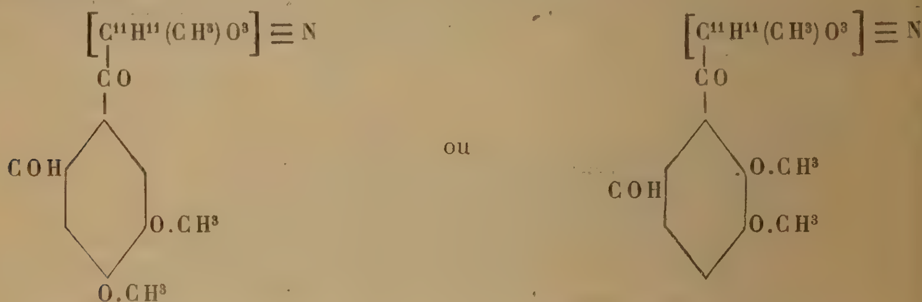
(NOVEMBRE 1877)

### Sur de nouveaux dérivés de la cotarnine et sur l'acide nor-opianique.

Par C.-R. ALDER WRIGHT.

§ 1. — DIVERSES EXPÉRIENCES AVEC LA COTARNINE.

Les résultats détaillés dans les précédentes parties de ces recherches ont conduit à développer les deux formules de la narcotine que je reproduis ci-dessous et qui sont partiellement disséquées :




La première de ces deux formules, on l'a vu, est la plus probable. Il a paru désirable d'obtenir de plus amples éclaircissements sur le caractère des autres dissections appropriées au radical $C^{11}H^{11}(CH^3)O^3$. Dans ce dessein, un grand nombre d'expériences ont été faites, mais inutilement, avec la cotarnine et l'hydrocotarnine; après avoir fait agir sur ces bases divers agents oxydants, tels que l'acide chromique, le permanganate, l'acide nitrique, etc., je n'ai pas pu retirer de substances définies des produits de la réaction; je n'ai pas trouvé praticable de reproduire les conditions dans lesquelles l'*acide cotarnique*, $C^{11}H^{12}O^5$, de Matthiessen et Foster s'était formé sous l'influence du dernier agent nommé.

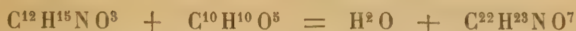
J'ai fondu de l'hydrocotarnine avec de la potasse. Il y a eu carbonisation considérable à 200-210 degrés; un liquide aqueux a distillé, en même temps qu'une huile lourde incolore; cette dernière s'est solidifiée par le repos, en une masse de cristaux qui, sous tous les rapports, ressemblaient à l'hydrocotarnine. Il paraît donc que cette base peut être distillée en ne se décomposant que partiellement.

Le liquide aqueux, distillé avec de la potasse, a donné de l'ammoniaque et de la méthyle-amine; il n'a pas paru qu'il se fût formé de la pyridine ni d'autres bases analogues.

Matthiessen et Foster ont montré que, par l'action des hydracides sur la cotarnine, du méthyle est éliminé à l'état de chlorure, etc.

Dans la 2e partie de ce Mémoire, appendice B, il a été signalé que cette action tend à montrer le groupe méthyle comme associé ainsi : $(C^{11}H^{10}NO^2).OCH^3$, et non, comme l'ont écrit Matthiessen et Foster, ainsi : $(C^{10}H^{10}O^3).N.CH^3$. Cette conclusion est confirmée, dans une certaine mesure, par les résultats négatifs des essais que j'ai tentés pour attaquer par l'acide nitreux le produit de l'action de l'acide iodhydrique sur la cotarnine. En effet, si la formule $C^{11}H^{12}O^3.NCH^3$ était applicable à l'hydrocotarnine, le produit de l'action de l'acide iodhydrique serait probablement $C^{11}H^{12}O^3.NH$, et l'on pourrait prévoir l'élimination de l'azote de ce produit par l'acide nitreux.

J'ai fondu ensemble de l'hydrocotarnine et de l'acide opianique à diverses températures. La réaction



$$C^{12}H^{15}NO^{6} + C^{10}H^{10}O^{5} = H^{2}O + C^{22}H^{23}NO^{7}$$

n'a *pas* eu lieu et il ne s'est pas formé de narcotine. A 150-160 degrés l'hydrocotarnine a été partiellement décomposée et, par l'action des produits de décomposition naissants sur l'acide opianique, il s'est formé de la *méconine;* plus de la moitié de l'acide opianique a été ainsi transformée en quelques minutes.

Ainsi, l'action réductrice des produits de décomposition de l'hydrocotarnine était précisément la même que celle observée lorsque la narcotine s'était dédoublée en hydrocotarnine et en acide opianique par chauffage avec de l'eau, à 150 degrés, en tubes scellés (1re partie), ce qui est d'accord avec l'équation précédente renversée. On obtient ainsi, après plusieurs heures de chauffage, beaucoup de méconine et très-peu d'hydrocotarnine.

*Action du brome sur le bromhydrate de l'hydrocotarnine.*

Dans l'espoir d'obtenir, s'il était possible, un dédoublement de la cotarnine et de l'hydrocotarnine sous l'influence du brome, j'ai examiné l'action de ce réactif sur ces bases et j'ai obtenu ainsi quelques résultats intéressants, bien qu'ils ne soient pas de la nature que j'attendais.

Quand on dissout de l'hydrocotarnine dans de l'acide bromhydrique dilué et que l'on traite la solution par l'eau de brome, il se forme différents produits selon la température et la concentration de la solution, la quantité et la proportion de brome employé.

Si l'on ajoute doucement de l'eau de brome à une solution froide de cotarnine dans l'acide bromhydrique, il se forme un précipité blanc-jaunâtre qui se redissout presque instantanément par l'agitation; ce précipité est apparemment produit par la combinaison du brome avec l'hydrocotarnine selon l'équation

$$(1) \qquad C^{12}H^{15}NO^{3}, HBr + Br^{2} = C^{12}H^{15}Br^{2}NO^{3}, HBr$$

et sa solution est due à ce qu'il se dédouble rapidement en acide bromhydrique e en bromhydrate de bromhydrocotarnine, ainsi :

$$(2) \qquad C^{12}H^{15}Br^{2}NO^{3}, HBr = HBr + C^{12}H^{14}BrNO^{3}, HBr$$

Quand toute l'hydrocotarnine a été ainsi transformée en bromhydrocotarnine, l'addition d'un peu plus de brome a fait apparaître un précipité beaucoup plus stable que le premier, bien que par le repos au contact de l'eau pendant quelques minutes ou plus longtemps, selon la quantité, ce nouveau précipité disparaisse aussi. Toutefois, ce second précipité est assez stable pour qu'on puisse le doser, quand on ajoute juste assez de brome pour transformer complètement l'hydrocotarnine en bromhydrocotarnine; le trouble persistant quelques moments après l'agitation, le composé formé peut être isolé bien qu'avec difficulté.

Le précipité relativement stable qui se produit ainsi est formé par l'addition directe du brome à la bromhycotarnine, selon l'équation :

$$(3) \qquad C^{12}H^{14}BrNO^{3}, HBr + Br^{2} = C^{12}H^{14}Br^{3}NO^{3}, HBr$$

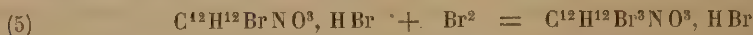
et sa disparition par le repos provient de ce qu'il se dédouble en deux équivalents d'acide bromhydrique et de *bromhydrate de bromocotarnine*, comme ci-dessous :

$$(4) \qquad C^{12}H^{14}Br^{3}NO^{3}, HBr = 2HBr + C^{12}H^{12}BrNO^{3}, HBr.$$

En ajoutant au bromhydrate d'hydrocotarnine assez de brome pour le transformer tout à fait en bromhydrate de bromhydrocotarnine, puis exactement autant de brome en plus, et en chauffant doucement le tout jusqu'à ce que la masse se soit éclaircie, on peut obtenir presque la quantité de bromhydrate de bromocotarnine exigée par la théorie.

Si finalement on ajoute 2 parties de brome de plus à la solution claire de bromhydrate de bromocotarnine, il se forme un précipité jaune, cristallin, qui ne se redissout pas en

reposant pendant quelque temps à froid, bien qu'il soit profondément altéré par ébullition continue avec de l'eau; ce précipité est le produit d'addition formé par la réaction



$$(5) \qquad C^{12}H^{12}BrNO^{3}, HBr + Br^{2} = C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}, HBr$$

et peut, par conséquent, être appelé *bromhydrate de tribromhydrocotarnine*. Ce corps est suffisamment stable pour supporter le lavage et la dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, et, quand il est assez sec, on peut le chauffer à 100 degrés, pendant deux ou trois heures, avec une perte de poids insignifiante; cependant un chauffage longtemps prolongé à 100 degrés chasse les éléments de l'acide bromhydrique, et, à des températures plus élevées, il se produit des changements plus profonds.

Il y a lieu de remarquer que les produits d'addition, ainsi formés successivement, $C^{12}H^{15}Br^{2}NO^{3}$, HBr, puis $C^{12}H^{14}Br^{3}NO^{3}$, HBr, puis $C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}$, HBr, possèdent une stabilité graduellement croissante. Le premier se décompose presque aussi vite qu'il se forme; le second, bien que se décomposant en peu de temps au contact de l'eau, est assez stable pour être isolé; le troisième est presque stable.

Les assertions qui précèdent ont été démontrées expérimentalement au cours des préparations suivantes :

A. — *Préparation du bromhydrate d'hydrocotarnine et du bromhydrate de bromhydrocotarnine à l'aide du bromhydrate d'hydrocotarnine.*

Le bromhydrate d'hydrocotarnine est considérablement moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate et, par conséquent, on peut l'employer avec avantage, au lieu de ce dernier, dans le procédé qui consiste à purifier l'hydrocotarnine brute par conversion en un sel et à faire cristalliser ce dernier, ainsi qu'il a été décrit dans la première partie de ce Mémoire.

La perte de poids à 100 degrés, la quantité de bromure d'argent formée par le sel sec, accusent la composition $C^{12}H^{15}NO^{3}$, HBr.

Quand on dissout dans l'eau le bromhydrate d'hydrocotarnine et qu'on ajoute doucement de l'eau de brome, jusqu'à ce que le précipité formé cesse de se redissoudre par l'agitation, les réactions indiquées par les équations (1) et (2) s'accomplissent; il se forme des quantités équivalentes de bromhydrate de bromhydrocotarnine et d'acide bromhydrique. Pour le vérifier quantitativement, j'ai ajouté de l'eau de brome de concentration connue à des quantités pesées de bromhydrate d'hydrocotarnine pure et anhydre dissous dans 100 parties d'eau environ; lorsque la réaction a été accomplie, j'ai déterminé l'acide chlorhydrique mis en liberté; je me suis servi, à cet effet, d'une solution de soude normale et j'ai employé comme indicateur quelques gouttes de teinture de cochenille.

J'ai concentré les solutions ainsi obtenues et je les ai laissé reposer; il s'est séparé des cristaux dont l'analyse a donné $C^{12}H^{14}BrNO^{3}$, HBr.

Le sel de platine est cristallin et présente la composition $(C^{12}H^{14}BrNO^{3}, HCl)^{2}PtCl^{4}$.

B. — *Préparation du bromhydrate de bromocotarnine.*

Pour vérifier l'équation (3), j'ai traité du bromhydrate anhydre d'hydrocotarnine avec juste assez d'eau de brome pour le transformer complètement en bromhydrate de bromhydrocotarnine; j'ai encore ajouté autant de brome; il s'est formé un précipité jaune qui s'est redissous partiellement après quelques minutes de repos, le reste devenant cristallin. Les cristaux ont été rapidement filtrés, lavés, égouttés et desséchés au-dessus de l'acide sulfurique; ils ont donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $C^{12}H^{14}Br^{3}NO^{3}$, HBr.

J'ai vérifié l'équation (4) en dissolvant dans l'eau des quantités pesées de bromhydrate d'hydrocotarnine et de bromhydrate de bromhydrocotarnine, en traitant par de l'eau de brome de concentration connue de matière à produire les équations (1), (2), (3) et (4) conjointement, et les réactions (3) et (4) dans chaque cas respectivement. Les liqueurs s'étant éclaircies par quelques heures de repos, j'ai titré, comme je l'ai décrit plus haut, l'acide bromhydrique formé.

Pour isoler la bromocotarnine du bromhydrate produit, comme je viens de le dire, j'ai ajouté de la potasse, j'ai remué avec de l'éther et j'ai laissé la solution éthérée s'évaporer spontanément; il s'est formé des cristaux ressemblant beaucoup à ceux de la cotarnine et contenant $C^{12}H^{12}BrNO^3, H^2O$; ils fondaient à 100 degrés, perdant leur eau de cristallisation, brunissaient et se décomposaient légèrement.

La bromocotarnine forme des sels cristallisés, facilement solubles; comme la cotarnine, elle est précipitée par les alcalis caustiques, mais non par leurs carbonates; elle n'est que modérément soluble, à froid, dans l'éther ou dans la benzine, mais elle est facilement dissoute par l'alcool ou la benzine à chaud; cependant, l'ébullition avec l'alcool la transforme partiellement en une masse goudronneuse, non cristalline.

Par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et évaporation au-dessus de l'acide sulfurique, j'ai obtenu un bromhydrate bien cristallisé, ressemblant beaucoup au bromhydrate de cotarnine; ce bromhydrate, purifié par deux cristallisations successives, présentait la composition $C^{12}H^{12}BrNO^3, HBr$.

Le sel de platine est une poudre jaune, cristalline, présentant la composition $(C^{12}H^{12}BrNO^3, HCl)^2 PtCl^4$.

### C. — *Préparation du bromhydrate de tribromhydrocotarnine.*

En versant de l'eau de brome avec précaution dans du bromhydrate d'hydrocotarnine, jusqu'à ce qu'un précipité permanent commence à apparaître, puis en ajoutant même quantité d'eau de brome et en laissant le mélange reposer pendant une heure ou deux, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous, puis en ajoutant finalement un tiers d'eau de brome (ou, de préférence, un léger excès, car un peu de brome paraît se perdre dans des réactions secondaires), on obtient un précipité jaune de fins cristaux consistant en bromhydrate de tribromhydrocotarnine et contenant, après avoir été bien lavés, puis desséchés au-dessus de l'acide sulfurique, $C^{12}H^{12}Br^3NO^3, HBr$.

Quand on verse goutte à goutte, du bromhydrate d'hydrocotarnine dans un excès considérable d'eau de brome, on obtient un précipité goudronneux, orangé, qui se transforme par le repos en une masse cristalline jaune orange de bromhydrate de tribromhydrocotarnine.

## § 3. — DÉRIVÉS DE LA BROMOCOTARNINE

### A. — *Action de l'hydrogène naissant sur la bromocotarnine.*

Il se forme de la *bromhydrocotarnine*, identique à celle qui est dérivée de l'hydrocotarnine par bromuration. La réaction qui se produit est représentée par l'équation :

$$C^{12}H^{12}BrNO^3 + H^2 = C^{12}H^{14}BrNO^3$$

Cette réaction est parallèle à celle par laquelle l'hydrocotarnine se forme, au moyen de la cotarnine.

Ainsi on forme la même substance en ajoutant de l'hydrogène à la cotarnine (de manière à former de la bromocotarnine) et en bromant le produit, ou en bromant la cotarnine (de manière à former de la bromocotarnine) et en hydrogénant le produit.

### B. — *Action de la chaleur sur le bromhydrate de bromocotarnine.*

Quand on chauffe à 190-210 degrés le bromhydrate anhydre de bromocotarnine, il se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique et des vapeurs combustibles; il laisse une masse bleu verdâtre contenant les bromhydrates des deux bases; l'un d'eux est probablement formé par l'élimination du bromure de méthyle conformément à l'équation

$$C^{12}H^{12}BrNO^3, HBr = CH^3Br + C^{11}H^9NO^3, HBr$$

tandis que l'autre est produit par une altération ultérieure du sel ainsi formé.

Si l'on fait bouillir avec de l'alcool le produit du chauffage, il reste une grande quantité de flocons bleus non dissous, tandis que des produits secondaires résineux, brun jaunâtre, et le bromhydrate de la première base se dissolvent. En évaporant la solution

alcoolique, en reprenant le résidu par l'eau et en précipitant par fraction, au moyen de la soude caustique, j'ai obtenu une base à peu près blanche, mais en trop petite quantité pour l'étudier complétement; les sels de cette base n'ont pas paru cristalliser facilement; ils sont précipités par les alcalis caustiques fixes, mais non par leurs carbonates. Le sel de platine a la composition ($C^{11}H^9NO^3$, HCl)$PtCl^4$.

Je propose de donner à cette base le nom de *tarconine* (anagramme de cotarnine et de narcotine). Bien que la tarconine elle-même n'ait que peu d'importance, vu la difficulté de sa préparation, son dérivé bromé, la *bromotarconine*, $C^{11}H^8BrNO^3$, est une base bien tranchée et possède des propriétés remarquables (§ 4, B).

Les flocons bleus non dissous dans l'alcool sont apparemment le bromhydrate ou le bromhydrate basique d'une base particulière ayant la formule $C^{20}H^{14}N^2O^6$; ils sont presque insolubles dans tous les dissolvants ordinaires, l'alcool, l'éther, la benzine, le pétrole, la glycérine, la térébenthine, et le bisulfure de carbone; ils se dissolvent en quantité infinitésimale dans l'eau bouillante en formant un liquide violet; l'acide acétique glacial et l'aniline bouillante les dissolvent un peu en formant des liquides bleu foncé; l'acide bromhydrique concentré les dissout partiellement en un liquide violet pourpre. La substance ne peut cristalliser dans aucun de ces corps; mais quand on la fait bouillir avec un très-grand volume d'eau distillée, fortement acidulée par l'acide acétique, et qu'on évapore la solution bleu foncé filtrée, il se sépare des flocons indistinctement cristallins, ressemblant à l'indigo et possédant, quand ils sont secs, le même éclat cuivré. Ces flocons ont donné des nombres s'accordant avec la formule $4C^{20}H^{14}N^2O^6$, 3HBr.

Quand on traite les flocons bleus primitifs par de l'acide sulfurique concentré, ils se dissolvent avec dégagement d'acide bromhydrique, en formant une solution colorée en rouge magenta intense; le pouvoir tinctorial de la substance en solution dans l'acide sulfurique balance celui des dérivés de la rosaniline, une petite tache donnant une couleur foncée à une quantité d'acide considérable. Lorsqu'on ajoute de l'eau au liquide coloré en rouge magenta, il se précipite des flocons brun chocolat, qui deviennent bleus et cuivrés après lavage et dessiccation; les flocons ainsi préparés, après une autre dissolution dans l'acide sulfurique concentré (que l'on a distillé de manière à séparer le sulfate de plomb, etc.) et après précipitation par l'eau, sont formés par le sulfate $(C^{20}H^{14}N^2O^6)^2$, $H^2SO^4$.

En triturant ce sulfate dans un mortier avec une solution d'ammoniaque, on produit des flocons de la base libre, d'un noir d'humus; ces flocons sont très-difficiles à séparer par filtration, même à l'aide de la pompe de Bunsen. Secs, ils forment une masse friable, bleu d'indigo, d'un éclat cuivré, ressemblant beaucoup au bromhydrate et au sulfate; traités par l'acide sulfurique, ils se dissolvent en un liquide rouge magenta; avec l'acide bromhydrique, ils forment une solution violet pourpre.

Ce nouveau produit se forme en grande quantité quand on chauffe vers 200 degrés du bromhydrate ou du chlorhydrate de tarconine; il semble se produire, aux dépens de la tarconine, par duplication et par élimination des éléments du gaz oléfiant; cependant cette circonstance est peu importante, car tous les dérivés bromés de l'hydrocotarnine forment la substance bleue en quantité plus ou moins grande, avec plus ou moins de produits secondaires, quand on les chauffe vers 200 degrés.

Fait remarquable : le pouvoir de saturation de la base n'est que la moitié de celui qui reviendrait à l'azote présent, c'est-à-dire que la base, bien que bi-azotée, n'est que monoacide.

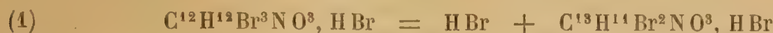
### § 4. — DÉRIVÉS DU BROMHYDRATE DE TRIBRROMHYDROCOTARNINE

#### A. — *Action de l'eau à 100 degrés sur le bromhydrate de tribromhydrocotarnine.*

Le bromhydrate de tribomhydrocotarnine pur, quand on le fait bouillir avec de l'eau pendant une demi-heure ou moins, selon les quantités employées, se dissout en un liquide orangé jaune, et il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique.

Étant donnée la nature de l'action de l'eau sur les produits d'addition, $C^{12}H^{15}Br^2NO^3$, HBr

et $C^{12}H^{14}Br^{3}NO^{3}$, HBr formés respectivement par addition de brome aux bromhydrates d'hydrocotarnine et de bromhydrocotarnine, on s'attendrait naturellement à ce que cette action fût exprimée par l'équation



(1) $C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}, HBr = HBr + C^{12}H^{11}Br^{2}NO^{3}, HBr$

c'est-à-dire à ce qu'il se formât du *bromhydrate de dibromocotarnine*. Cependant la quantité d'acide bromhydrique mis en liberté est uniformément en excès considérable sur la quantité ainsi indiquée; et le produit résultant de la réaction paraît être, non un corps unique, mais un mélange de deux bromhydrates dont l'un semble incapable de cristallisation, tandis que l'autre est simplement du bromhydrate de bromocotarnine. La réaction semble donc avoir un caractère anormal, et est probablement exprimée par l'équation

(2) $2C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}, HBr = 3HBr + C^{12}H^{12}BrNO^{3}, HBr + C^{12}H^{9}Br^{2}NO^{3}, HBr$

La solution de bromhydrates ainsi obtenue s'est desséchée par le repos au-dessus de l'acide sulfurique, en une masse semblable à un vernis, dans laquelle étaient interposés quelques cristaux; mais ces derniers, en raison de leur solubilité, n'ont pu être séparés du sel non cristallin. Après dessiccation à 100 degrés, la masse contenait 34.24 de carbone et 3.34 d'hydrogène; tandis qu'un mélange de bromhydrate de bromocotarnine et du produit $C^{12}H^{9}Br^{2}NO^{3}$, HBr exigerait 34.49 de carbone et 2.78 d'hydrogène. En dissolvant dans l'eau et en ajoutant de la potasse caustique, on a obtenu un précipité devenant rapidement cristallin (le carbonate de sodium et l'ammoniaque n'ont pas produit de précipités).

En faisant cristalliser par fractions la solution des bases mélangées ainsi précipitées de l'éther, j'ai obtenu des cristaux de bromocotarnine presque pure, la liqueur-mère se desséchant en un vernis beaucoup plus riche en brome. Ces cristaux possédaient la composition $C^{12}H^{12}BrNO^{3}, H^{2}O$. Desséchés à 100 degrés, ils fondaient en une résine rougeâtre; traités par le zinc et l'acide chlorhydrique, ils fournissaient de la bromhydrocotarnine identique avec celle décrite ci-dessus.

B. — *Action des alcalis et de l'hydrate d'argent sur le bromhydrate de tribromhydrocotarnine.*

Des essais tentés en vue de préparer la dibromocotarnine en faisant réagir sur le bromhydrate de tribromhydrocotarnine les alcalis et l'hydrate d'argent (ce dernier suspendu dans l'alcool) n'ont pas conduit au résultat désiré; nous n'avons pu obtenir que de la bromocotarnine et des produits secondaires incristallisables.

C. — *Action de la chaleur sur le bromhydrate de tribomhydrocotarnine.*

Lorsque du bromhydrate de tribromhydrocotarnine, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, est maintenu à 100 degrés pendant plusieurs jours, il diminue de poids lentement et il se dégage de l'acide bromhydrique. Au bout d'une semaine, le tout est soluble dans l'eau froide, avec une couleur vert brun. La solution aqueuse contient, à côté d'autres produits, de la bromocotarnine que l'on peut extraire en précipitant par la potasse et en traitant par l'éther.

A une température de 180-200 degrés, le bromhydrate de tribromhydrocotarnine se dédouble d'une manière toute différente. Quand on le chauffe avec précaution, il fond, dégage du bromure de méthyle et de l'acide bromhydrique, et forme le bromhydrate d'une base bromée $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$, conformément à l'équation que nous avons vérifiée analytiquement :

$$C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}, HBr = HBr + CH^{3}Br + C^{11}H^{8}BrNO^{3}, HBr$$

Cette nouvelle base est manifestement le dérivé monobromé de la *tarconine* $C^{11}H^{9}NO^{3}$ décrite plus haut (§ 3, B), et peut, par conséquent, être appelée *bromotarconine*.

On retire aisément du produit de la réaction le bromhydrate de bromocotarnine, en faisant bouillir le résidu avec de l'alcool et en filtrant à chaud. Des cristaux verdâtres de ce sel se déposent par le refroidissement. On fait digérer ces cristaux avec de l'eau chaude et du charbon animal; ils forment, après deux ou trois cristallisations, des cristaux jaune

paille ; on peut encore dissoudre dans l'eau les cristaux bruts et précipiter par le carbonate de sodium la solution filtrée. On fait alors cristalliser dans l'alcool le précipité écarlate orangé sale de la base et on le transforme en le sel voulu.

Ce procédé peut être appliqué aussi au produit brut du chauffage à 170-180 degrés ; un peu de solution de carbonate de sodium est bien mélangée avec le produit et le tout est alors bouilli avec de l'alcool ; la bromocotarnine libre se dissout et cristallise par le refroidissement.

*Bromhydrate de bromotarconine.* — Un spécimen de bromhydrate de bromotarconine cristallisé dans l'alcool à 90 pour 100 et desséché à l'air jusqu'à constance de poids a perdu, à 100 degrés, 4.46 pour 100 (moyenne de deux expériences). La quantité calculée pour $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$, HBr, $H^{2}O$ est 4.72 pour 100.

Un spécimen cristallisé dans l'eau a perdu, à 100 degrés, 8.87 pour 100. La quantité calculée pour $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$, HBr, $2H^{2}O$ est 9.02 pour 100.

Le sel desséché à 100 degrés a donné, à l'analyse élémentaire, $C^{11}H^{8}BrNO^{3}$, HBr.

Ce sel cristallise en écailles micacées jaune paille brillantes, qui ne sont pas très-solubles dans l'eau froide ou dans l'alcool froid, mais qui se dissolvent très-facilement, à chaud, dans chacun de ces liquides en leur communiquant une coloration jaune orangé. A 180-200 degrés, il ne subit pas de changement, mais à 280 degrés environ, il diminue légèrement de poids, en laissant un résidu qui contient une grande quantité de la substance bleue formée par la décomposition du bromhydrate de tarconine. (Voir § 3, B).

*Bromotarconine libre.* — En la précipitant par le carbonate de sodium ou par l'ammoniaque d'une solution, point trop diluée, de l'un quelconque de ses sels, on l'obtient à l'état de cristaux hydratés d'une nuance écarlate orangé brillante ; ils recristallisent sans altération dans l'alcool à 80 pour 100. A 100 degrés, ils deviennent anhydres et prennent une couleur cramoisie. Ces cristaux cramoisis, en solution dans l'alcool chaud ne contenant qu'une petite quantité d'eau, se séparent par le refroidissement sous forme de cristaux hydratés orange ; par conséquent, on peut employer la bromocotarnine pour essayer si l'alcool est absolu. La base est insolube dans l'éther. Les cristaux orange desséchés à l'air ont donné à l'analyse $C^{11}H^{8}BrNO^{3}, 2H^{2}O$. Chauffée avec précaution, la bromocotarnine libre se carbonise, en émettant une odeur désagréable, et ne laisse que des traces du produit bleu auquel il est fait allusion plus haut.

*Chlorhydrate de bromotarconine.* — Ce sel ressemble beaucoup au bromhydrate ; on l'obtient facilement en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, et en faisant cristalliser. Les cristaux desséchés à l'air contiennent $C^{11}H^{8}BrNO^{3}HCl, 2H^{2}O$ ; desséchés à 100 degrés, ils perdent $2H^{2}O$.

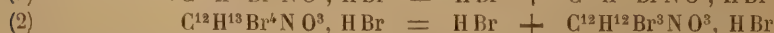
Chauffé à une température plus élevée, ce sel a formé une quantité considérable de la base bleue décrite plus haut $C^{20}H^{14}N^{2}O^{6}$.

*Platinochlorure de bromotarconine.* — Précipité jaune, cristallin ; après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique et finalement à 100 degrés, il a accusé la composition $(C^{11}H^{8}BrNO^{3}, HCl)PtCl^{4}$. Ce sel fond quand on le chauffe et se gonfle énormément en formant une masse indigo qui contient une grande quantité du produit bleu décrit plus haut (§ 3, B).

### § 5. — ACTION DU BROME SUR LE BROMHYDRATE DE COTARNINE.

D'après les résultats obtenus avec l'hydrocotarnine, on peut conclure que la première action du brome sur le bromhydrate est une combinaison directe formant un des produits d'addition $C^{12}H^{13}Br^{2}NO^{3}$, HBr ou $C^{12}H^{13}Br^{4}NO^{3}$, HBr ; et qu'ensuite ces substances se dédoublent, en dégageant de l'acide bromhydrique, la première produisant de la bromocotarnine et la seconde produisant probablement du bromhydrate de tribromhydrocotarnine. Ainsi :

(1) $$C^{12}H^{13}Br^{2}NO^{3}, HBr = HBr + C^{12}H^{12}BrNO^{3}, HBr$$


(2) $$C^{12}H^{13}Br^{4}NO^{3}, HBr = HBr + C^{12}H^{12}Br^{3}NO^{3}, HBr$$

En réalité, toutes ces réactions paraissent avoir lieu. Quand on ajoute un léger excès

de brome à une solution concentrée de bromhydrate de cotarnine, il se précipite une matière goudronneuse, orangée, qui devient cristalline par le repos. Après lavage à l'eau et dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, cette substance paraît être un mélange variable du produit d'addition $C^{12}H^{13}Br^2NO^3$, HBr (que l'on pourrait appeller *bromhydrate de dibromhydrocotarnine*) et de bromhydrate de tribromhydrocotarnine formé par le second produit d'addition $C^{12}H^{13}Br^4NO^3$, HBr selon la réaction (2) ci-dessus. L'équation (1) est réalisée quand on fait bouillir la masse cristalline avec de l'eau; on peut ainsi obtenir la bromocotarnine dans un état de pureté suffisant.

Mon point de départ a été le bromhydrate de cotarnine; je prépare ce bromhydrate en dissolvant dans l'acide bromhydrique dilué la cotarnine cristallisée dans la benzine et en concentrant la solution. Par refroidissement et repos, surtout au-dessus de l'acide sulfurique, il se sépare des prismes presque incolores qui ont souvent 1 cinquième de pouce d'épaisseur. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, même à froid, et dans l'alcool; ils paraissent cependant être un peu moins solubles dans l'eau que le chlorhydrate. Desséchés à l'air, ils contiennent $C^{12}H^{13}NO^3$, HBr, $2H^2O$.

Il ne m'a pas été possible de préparer le bromhydrate de dibromhydrocotarnine, complétement exempt de bromhydrate de tribromhydrocotarnine; la masse jaune, cristalline, que j'avais obtenue en ajoutant de l'eau bromée par petites quantités à la fois et en remuant constamment, à une solution modérément concentrée de bromhydrate de cotarnine, jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de précipité, en lavant et en desséchant au-dessus de l'acide sulfurique, a donné des nombres concordant approximativement avec ceux exigés pour le bromhydrate de dibromhydrocotarnine, mais indiquant un mélange d'environ 15 pour 100 de bromhydrate de tribromhydrocotarnine.

Un autre spécimen, préparé avec une solution plus diluée de bromhydrate de cotarnine, accusait un mélange de bromhydrate de tribromhydrocotarnine en quantité à peu près égale à celle de bromhydrate de bibromhydrocotarnine.

Un autre spécimen, préparé au moyen d'une solution plus diluée (environ 1 pour 100) de bromhydrate de cotarnine, consistait presque entièrement, sinon entièrement, en bromhydrate de tribromhydrocotarnine.

Semblablement si l'on verse dans un excès d'eau de brome une solution de bromhydrate de cotarnine, le précipité consiste presque entièrement, comme on peut s'y attendre, en bromhydrate de tribromhydrocotarnine.

A l'aide de ce sel, j'ai préparé la base sous forme de cristaux hydratés orange écarlate, devenant cramoisis par dessiccation à 100 degrés.

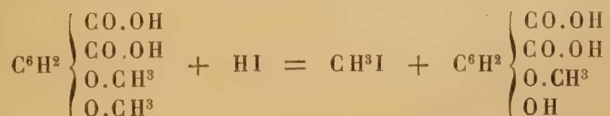
Le sel de platine de cette base présente la composition $(C^{11}H^8BrNO^3, HCl)^2PtCl^4$.

Le produit décrit en premier lieu (consistant principalement en bromhydrate de dibromhydrocotarnine) a donné, par ébullition avec de l'eau, une solution de laquelle j'ai facilement obtenu, par repos au-dessus de l'acide sulfurique, des cristaux de bromhydrate de bromocotarnine; mais il s'est formé ainsi peu de produits non cristallins.

Le sel de platine présentait la composition $(C^{12}H^{12}BrNO^3, HCl)^2PtCl^4$.

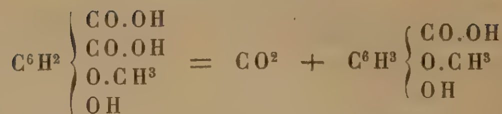
### *Acide noropianique.*

On a vu, dans la troisième partie, que, quand on traite l'acide hémipinique par une solution concentrée d'acide iodhydrique ou d'acide chlorhydrique, au voisinage de la température d'ébullition, le premier effet consiste dans l'élimination d'un groupe de méthyle; qu'il se forme de l'acide méthyle-norhémipinique, selon l'équation :

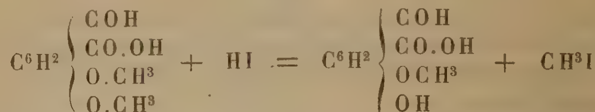


$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\O.CH^3\end{cases} + HI = CH^3I + C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\O.CH^3\\OH\end{cases}$$

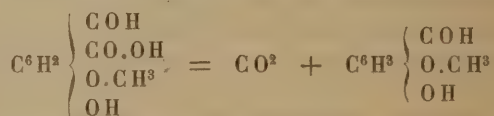
et que ce corps se dédouble alors facilement en dégageant de l'acide carbonique et en formantde l'acide méthyle-protocatéchique :



Comme Matthiessen et Foster ont montré que la première action de l'acide iodhydrique sur l'acide opianique est représentée par une équation parallèle à la première et qu'il se forme de l'acide méthyle-noropianique, sèlon l'équation :



il ne paraît pas improbable que, sous l'influence de l'action de la chaleur sur ce corps, il puisse se former de la vanilline ou un isomère, par élimination ultérieure d'acide carbonique :



Les conditions requises pour produire ce changement n'ont pas été trouvées jusqu'à présent. Toutefois, en prolongeant l'action de l'acide iodhydrique chauffé, on élimine le second groupe de méthyle, et il se forme alors un nouvel acide, *l'acide noropianique,* prévu par Matthiessen et Foster, bien qu'en quantité considérablement inférieure à la quantité théorique, à cause de la facilité avec laquelle ce corps se décompose. La réaction est :

25 grammes d'acide noropianique ont été chauffés, à une ébullition modérée, avec deux fois leur poids d'acide iodhydrique à 50 pour 100; au bout de quelques minutes 24 grammes d'iodure de méthyle avaient distillé, mais l'action a cessé alors presque complétement, parce que l'acide iodhydrique était presque épuisé. J'ai ajouté 50 grammes d'acide et j'ai continué à chauffer; il a passé plus d'iodure de méthyle; la quantité totale recueillie a été presque exactement 30 grammes ou 120 pour 100 de l'acide opianique employé, la quantité théorique pour les équations précédentes étant 33 grammes, 8 ou 135 pour 100. L'acide opianique employé doit avoir été presque complétement transformé, puisqu'il doit nécessairement s'être perdu un peu d'acide opianique, pendant l'opération, par condensation imparfaite.

Le résidu a été largement dilué avec de l'eau et chauffé doucement avec de l'oxyde de mercure bien lavé, fraîchement précipité. Le liquide filtré a déposé, par refroidissement, une petite quantité d'une substance blanche cristalline, très-peu soluble dans l'eau chaude, mais facilement dissoute par les alcalis et reprécipitée de cette solution par les acides. Cette substance n'a pas donné de réaction chromatique avec le perchlorure de fer; la quantité était malheureusement insuffisante pour l'analyse. La liqueur qui en a été séparée par filtration contenait un acide organique qui a donné une coloration vert bleuâtre foncée avec le perchlorure de fer, et un abondant précipité jaune serin avec l'acétate de plomb (le liquide étant exempt de toute trace d'iode). Ce précipité a été lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré; par évaporation jusqu'à un petit volume, le liquide filtré a donné des cristaux ne différant pas de ceux de l'acide opianique, mais plus solubles dans l'eau. Ces cristaux ont été égouttés sur le filtre relié avec la pompe à aspiration et recristallisés deux fois dans l'eau; desséchés à l'air, ils donnaient des nombres d'accord avec la formule de l'acide noropianique, $C^8H^6O^5$, $1\,^1/_2$ de $H^2O$. Quand

on dessèche à 100 degrés, une légère décomposition se produit ; les cristaux se contractent légèrement et prennent une teinte gris verdâtre.

Chauffé dans un tube capillaire, après dessiccation à 100 degrés, l'acide noropianique ne fond complètement qu'à 171 degrés (corrigé) ; il commence à se contracter à quelques degrés au-dessous de cette température ; la masse fondue se solidifie en cristaux, par le refroidissement. Avec le perchlorure de fer, l'acide noropianique donne une teinte vert bleuâtre foncée, qui devient rouge brunâtre par addition ultérieure d'ammoniaque ou d'un carbonate de sodium. Il ne réduit le nitrate d'argent, à l'ébullition, qu'avec une extrême lenteur, mais il réduit instantanément, à froid, le nitrate d'argent ammoniacal. Il se dissout dans les alcalis, avec une coloration brune ou jaune; la solution ammoniacale évaporée à siccité laisse un résidu insoluble dans l'eau. L'acétate de plomb forme un volumineux précipité *jaune serin.*

L'acide noropianique ressemble, à quelques égards, à l'acide protocatéchique, mais il en diffère par d'autres points et entre autres par la coloration qu'il donne avec le perchlorure de fer; l'acide protocatéchique produit une coloration d'un vert plus vif, qui devient rouge sang par l'ammoniaque ou par le carbonate de sodium.

L'acide noropianique forme avec le plomb un sel jaune, l'acide protocatéchique un sel blanc. La quantité d'eau de cristallisation diffère dans les deux acides. L'acide noropianique donne un résidu insoluble quand on évapore son sel ammoniacal. Il est moins soluble dans l'eau que l'acide protocatéchique.

Tiemann et Mendelssohn ont décrit, dans ces dernières semaines (1), un corps isomère avec l'acide noropianique et nommé par eux acide *isonoropianique*, ou acide aldéhydo-protocatéchique. Puisque ce corps est dérivé de l'acide aldéhydo-vanillique (acide isométhyle-noropianique) par déméthylisation, on peut dire *à priori* qu'il ne doit pas être identique avec l'acide noropianique décrit ci-dessus, car, d'après les résultats obtenus dans la première partie de ces recherches, l'acide opianique et les benzines à tétra-substitution, qui en sont dérivées, paraissent contenir les chaînes latérales C O H et C O . O H dans la position réciproque *ortho,* tandis que les dérivés de l'acide vanillique synthétisés par l'action du chloroforme paraissent contenir ces chaînes dans la position réciproque *méta.* En réalité, l'acide noropianique fond à 171 degrés et l'acide isonoropianique à 240 degrés. L'acide noropianique diffère aussi de l'acide quercimérique de Hlasiwetz $C^8H^6O^5$ par les couleurs qui se produisent lorsqu'on ajoute de l'alcali et du perchlorure de fer ; l'acide quercimérique donne, avec ces réactifs, des teintes rouge pourpre et bleu foncé respectivement.

---

## Dosage de l'oxygène actif dans le bioxyde de baryum et dans l'eau oxygénée, au moyen des liqueurs titrées

par M. Armand Bertrand,

Chimiste de l'usine de produits chimiques de MM. Billault et Billaudot.

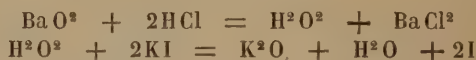
Depuis quelques années, le bioxyde de baryum est devenu un produit industriel; la teinture en emploie de grandes quantités pour le blanchiment de la « soie sauvage ». Ainsi que l'eau oxygénée, il sert également pour la décoloration des cheveux.

Le bioxyde de baryum se vend sous forme de poudre grise, aussi se prête-t-il aisément à la sophistication; et en admettant même qu'on n'y ait pas introduit de substances étrangères, un échantillon de bioxyde de baryum peut contenir des proportions différentes d'oxygène; sa valeur est proportionnelle à la quantité d'oxygène actif qu'il renferme, il y a donc, pour un industriel, intérêt à connaître la quantité d'oxygène actif que contient le

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 393.

bioxyde de baryum qu'il achète; le procédé suivant permet d'arriver à ce but d'une façon très-simple; on obtient des résultats d'une grande exactitude, et la réaction finale est des plus nettes.

Cette méthode d'analyse repose sur les réactions exprimées par les formules suivantes :



$$BaO^2 + 2HCl = H^2O^2 + BaCl^2$$
$$H^2O^2 + 2KI = K^2O + H^2O + 2I$$

d'où 1 gramme d'iode correspond à 43$^{cc}$.8355 d'oxygène actif, à 0° et à la pression 760 millimètres.

Je dose l'iode par l'hyposulfite de soude, sans avoir recours à la solution d'amidon comme indicateur.

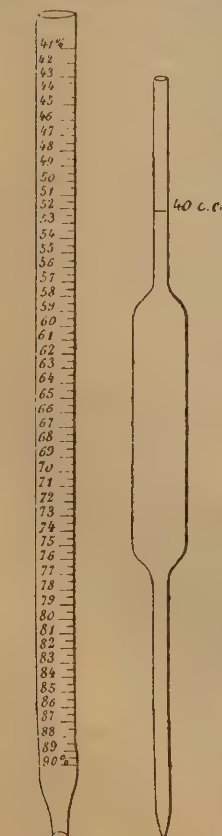
### Solutions titrées.

1° *Iodure de potassium.* — On dissout 200 grammes d'iodure de potassium pur dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. L'iodure de potassium doit être privé d'iodate; s'il en contenait, l'acide chlorhydrique étendu en séparerait de l'iode qui viendrait s'ajouter à celui que met en liberté l'eau oxygénée; on aurait ainsi des résultats trop élevés.

2° *Hyposulfite de soude.* — On dissout 60 grammes d'hyposulfite de soude pur dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. On titre cette solution avec l'iode pur.

### Pratique de l'analyse.

Dans un grand verre à pied on verse à peu près 4 ou 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, ne contenant pas trace de chlore libre, qu'on étend d'eau (100 à 150 centimètres cubes environ); on y fait dissoudre $^1/_2$ gramme de bioxyde de baryum à essayer qu'on a pesé très-exactement. On ajoute au mélange 10 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium; de l'iode est aussitôt mis en liberté; *on attend quatre ou cinq minutes* pour que la réaction *soit complète*. On sature l'acide chlorhydrique par un excès de bicarbonate de soude pur, et, à l'aide d'une burette, on verse dans le mélange la solution titrée d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce que la liqueur passe du jaune au *blanc parfait;* cette réaction finale est d'une grande netteté; en répétant dix ou quinze fois un dosage sur un même échantillon, on obtient constamment le même nombre de centimètres cubes d'hyposulfite, à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube près. On lit sur la burette le volume de solution d'hyposulfite qu'on a employé; on calcule le poids correspondant d'iode, qui permet d'obtenir la valeur de l'essai en oxygène actif.



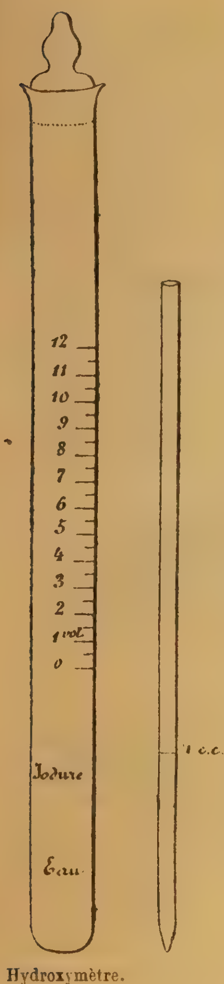
Oxybarymètre

Pour doser l'eau oxygénée, on en prend un volume déterminé (quelques centimètres cubes) qu'on ajoute à une solution étendue d'acide chlorhydrique, et on continue le dosage comme précédemment.

Trois échantillons de bioxyde de baryum essayés par ce procédé contenaient pour 1 gramme : 53$^{cc}$ 92 — 48$^{cc}$.92 — 44$^{cc}$.44 d'oxygène actif à 0° et à la pression 760 millimètres; 1 gramme de bioxyde de baryum pur $BaO^2$, en renferme 65$^{cc}$.41366.

En multipliant par 1.5287 le nombre de centimètres cubes d'oxygène actif que contient 1 gramme du bioxyde essayé, on aura la proportion pour 100 de bioxyde de baryum pur qu'il renferme.

Afin de rendre ce procédé plus expéditif et mieux à la portée des industriels, j'ai fait construire un appareil spécial, que j'appellerai *oxybarymètre*; c'est une burette de Mohr, de 50 centimètres



Hydroxymètre.

cubes, divisée en $^1/_2$ centimètres cubes; le premier centimètre cube est marqué 41 pour 100 et le dernier 90 pour 100.

On se sert dans ce cas d'une solution d'hyposulfite à 14gr.569 de $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$ par litre ; chaque centimètre cube représente 1 pour 100 de $BaO^2$. Comme les bioxydes de baryum du commere les plus pauvres renferment au moins 40 pour 100 de $BaO^2$, après la saturation par le bicarbonate de soude ou de potasse, avec une pipette jaugée, on ajoute au mélange 40 centimètres cubes d'hyposulfite de soude titré et on termine le dosage en se servant de l'oxybarymètre ; on lit directement le *percentage* de l'échantillon en $BaO^2$.

Afin de permettre à une personne qui n'aurait aucune connaissance scientifique de déterminer en quelques minutes et sans calcul la valeur d'une eau oxygénée, j'ai construit un appareil que j'appellerai *hydroxymètre;* c'est un petit tube gradué, d'une longueur de 30 centimètres environ, qui porte douze divisions, correspondant au volume d'oxygène en présence.

Pour faire usage de cet appareil, on verse de l'eau jusqu'au trait marqué *eau*, on ajoute 1 centimètre cube de l'eau oxygénée avec une pipette, et on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, puis une solution d'iodure de potassium, à 200 grammes par litre, jusqu'au trait marqué *iodure;* on attend cinq ou six minutes.

On sature l'acide chlorhydrique avec quelques gouttes d'une dissolution de bicarbonate de potasse, et quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on ajoute de l'eau pour faire affleurer au zéro.

Avec un flacon, on verse alors une liqueur titrée d'hyposulfite de soude par petites portions; on agite, etc., jusqu'à décoloration; on lit alors sur l'hydroxymètre, au niveau du liquide, la quantité d'oxygène que renferme le produit essayé.

Si le niveau du liquide dans le tube est à la division 9, c'est que l'eau oxygénée essayée est à 9 volumes.

---

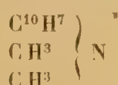
# RECHERCHES FAITES AU LABORATOIRE DE MM. P. MONNET ET COMP.

## A LA PLAINE (PRÈS GENÈVE)

Par MM. P. Monnet, F. Reverdin et E. Noelting.

### Sur la diméthylnaphtylamine et la naphtoquinone.

En poursuivant nos recherches sur les produits d'oxydation des bases aromatiques méthylées (1), nous avons préparé à l'état de pureté la diméthylnaphtylamine :




déjà décrite par M. Landshoff (2). Ce composé se présente sous la forme d'une huile complétement incolore, possédant une odeur aromatique particulière, semblable à celle de la diméthylorthotoluidine et distillant de 265-266 degrés. Nous n'avons pas remarqué qu'elle

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 209 et suivantes. — *Bulletin de la Société chimique*, 1879, p. 116.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, t. XI, p. 638.

donnât dans cet état de coloration particulière avec l'acide sulfurique et le perchlorure de fer comme M. Landshoff l'indique. Du reste, notre but était de soumettre cette base à l'oxydation dans l'espoir d'obtenir une matière colorante, mais tel n'a pas été le cas. Lorsqu'on traite la diméthylnaphtylamine par la méthode d'oxydation employée dans la fabrication du violet de méthylaniline il ne se forme pas trace de matière colorante, mais une résine noirâtre possédant une odeur très-piquante. D'autres oxydants, tels que le sesquioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, ne nous ont pas donné de meilleurs résultats; nous avons pu isoler du produit de la réaction, obtenu au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, un corps cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles à 123-124 degrés et présentant tous les caractères et toutes les réactions de la naphtoquinone. Ceci nous a conduits, en nous reportant aux travaux de M. Nietzky (1) sur l'oxydation de l'aniline et de la toluidine, à examiner si l'on pourrait préparer la naphtoquinone par l'oxydation de la naphtylamine, au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. A cet effet, nous avons dissous 1 partie de naphtylamine dans 6 parties d'acide sulfurique et 25 parties d'eau, puis nous avons introduit peu à peu, et en refroidissant, 2 parties $^1/_2$ de bichromate de potasse en poudre fine; la réaction étant terminée, nous avons filtré, pressé le précipité pour le sécher sur l'acide sulfurique, et extrait séparément à l'éther le précipité et les eaux. L'éther laisse déposer par évaporation des cristaux qu'il suffit de faire cristalliser une fois dans l'alcool pour les purifier complétement. Dans un essai sur 10 grammes naphtylamine nous avons obtenu 40 pour 100 de cristaux; dans d'autres essais, 15 à 20 pour 100 seulement. Les cristaux purifiés à l'alcool fondent à 125 degrés et possèdent tous les caractères et la composition de la naphtoquinone.

A l'analyse :

0gr.2223 de substance ont donné 0gr.0805 $H^2O$
— — — 0gr.6174 $CO^2$

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^6O^2$ |
|---|---|---|
| C = | 75.75 pour 100 | 75.95 pour 100 |
| H = | 4.02 — | 3.79 — |
| O = | ..... — | 20.25 — |

Il se forme par l'oxydation de la naphtylamine, outre la naphtoquinone, de l'acide phtalique et une matière brune insoluble dans presque tous les véhicules. L'acide phtalique qui se trouve dans le résidu extrait à l'éther, probablement à l'état de combinaison avec l'oxyde de chrome, a été retiré en traitant le précipité par une solution étendue de soude. Les eaux filtrées ont été additionnées d'acide chlorhydrique et extraites à l'éther. L'éther laisse déposer, par l'évaporation, l'acide qui a été caractérisé par la formation de fluorescéine et par le point de fusion 128-129 degrés de son anhydride. La naphtoquinone donne avec l'aniline et la diméthylaniline en présence d'acide sulfurique de belles colorations rouges et violettes, et avec le phénol et la résorcine des composés dont la solution dans les alcalis est rouge et fluorescente.

## SUR L'ACTION DE LA CHALEUR DANS LE VIDE SUR LES MÉTAUX

Par T.-A. Edison (2).

Dans le cours de mes expériences sur la lumière électrique, j'ai dévoilé quelques phénomènes remarquables qui proviennent de l'échauffement des métaux par les flammes et par le courant électrique, et spécialement des fils de platine et du platine allié à l'iridium. Ces expériences se continuent.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, t. X, p. 833 et 1934.

(2) Note lue devant l'Association américaine pour l'avancement des sciences, au Congrès de Saratoga.

Le premier fait qu'il m'a été donné d'observer, c'est que le platine perd de son poids lorsqu'il est chauffé dans une flamme d'hydrogène, qu'il colore la flamme en vert, et que ces deux résultats se continuent jusqu'à ce que tout le platine, en contact avec la flamme, ait disparu. Un fil de platine d'un diamètre de 1 dixième de millimètre et du poids de 306 milligrammes fut aggloméré en pelote et suspendu dans le sein d'une flamme d'hydrogène. Il perdit en poids moins de 1 milligramme par heure tout le temps qu'il resta suspendu dans la flamme. Lorsqu'un fil de platine est tendu entre deux poteaux assemblés et disposé pour passer à travers une flamme d'hydrogène, celle-ci se colore légèrement en vert; mais lorsque la température du fil est élevée au-dessus de celle de la flamme, par le passage d'un courant, la flamme prend une couleur d'un vert foncé. Afin de vérifier la diminution en poids du fil de platine, lorsqu'il est chauffé par le courant électrique, je disposai entre deux poteaux assemblés un fil d'un diamètre de $^1/_8$ de millimètre, pesant 266 milligrammes. Ce fil, après avoir été mis en incandescence pendant vingt minutes par le courant, perdit 1 milligramme. Ce même fil porté de nouveau à l'incandescence pendant vingt minutes donna une perte de 3 milligrammes. Maintenu, ensuite, incandescent pendant une heure et dix minutes, alors qu'il pesait 258 milligrammes, il accusa une perte totale de 8 milligrammes. Un autre fil, du poids de 343 milligrammes, fut tenu modérément incandescent pendant neuf heures consécutives; après ce temps il ne pesait que 301 milligrammes, donnant une perte totale de 42 milligrammes. Un fil de platine de $^1/_2$ millimètre de diamètre fut tordu en forme de spirale ayant 3 millimètres environ de diamètre et 125 millimètres de longueur. Les deux extrémités de cette spirale furent accrochées à des poteaux et tout l'appareil fut recouvert par une enveloppe en verre de 6 centimètres $^1/_2$ de diamètre et de 7°.50 de hauteur. Après avoir porté la spirale à l'incandescence pendant vingt minutes, la partie du globe en ligne avec les côtés de la spirale noircit légèrement; en cinq heures le dépôt devint assez fort pour que la spirale ne fût plus visible à travers le dépôt. Ce nuage, parfaitement régulier, consistait en platine, et je ne doute pas qu'on eût pu recouvrir économiquement de grandes plaques de verre d'une croûte platinique si on les eût placées à côté d'une grande feuille de platine, maintenue incandescente par le courant électrique. La perte en poids et le dépôt sur le verre présentaient un obstacle très-sérieux à l'emploi de fils métalliques pour donner de la lumière par incandescence; mais, une fois la cause connue, il fut très-facile de surmonter la difficulté. Je couvris le fil spiriforme d'une croûte d'oxyde de magnésium en le saupoudrant d'acétate de magnésium finement pulvérisé; pendant l'incandescence le sel fut décomposé par la chaleur et laissa une croûte fortement adhérente d'oxyde. Cette spirale ainsi enrobée fut placée sous une globe en verre et portée à l'incandescence pendant plusieurs minutes; mais, au lieu d'un dépôt de platine sur le verre, j'eus un dépôt d'oxyde de magnésie. Cette expérience et plusieurs autres me convainquirent que cet effet était dû à l'action de l'air qui baignait la spirale; que la perte de poids dans le fil et la coloration de la flamme d'hydrogène provenaient aussi de la déperdition que subissait la surface du platine par attrition produite par le contact du courant du gaz avec la surface à un état très-élevé d'incandescence, et non de la volatisation, comme on le croyait ordinairement; et je me hasarde à dire, bien que je n'aie pas fait l'expérience, que le sodium métallique ne peut être volatilisé, dans le vide poussé très-loin, par la chaleur dérivée du platine incandescent; tout effet qui peut se produire est dû à l'action de l'air restant qui lèche le métal. Après l'expérience que je viens de décrire je plaçai une spirale de platine dans le récipient d'une pompe à air ordinaire et la disposai de façon qu'elle pût être traversée par l'air pendant l'épuisement du récipient. A une pression de 2 millimètres la spirale resta à l'état incandescent pendant deux heures sans qu'un dépôt fût visible. Dans une autre expérience, le vide ayant été poussé plus loin, il fallut cinq heures avant qu'un dépôt se fit voir. Dans une boule en verre fermée, dans laquelle on avait fait le vide, au moyen d'une pompe Sprengel, au point qu'une étincelle de 6 millimètres d'un fil d'induction ne pouvait passer entre deux points séparés d'un millimètre, on plaça une spirale, les fils de communication passant à travers le verre. Cette spirale fut maintenue à l'état le plus haut d'incandescence pendant des heures sans qu'on aperçût le moindre dépôt.

Je vais maintenant décrire d'autres phénomènes bien plus importants que j'ai observés dans mes expériences. Si l'on place un fil de platine court et de $^1/_{40}$ de millimètre dans la flamme d'un bruleur Bunsen, il s'en fond une partie et un morceau se courbe sous un angle par l'action du globule de platine fondu ; dans certains cas il se forme simultanément plusieurs globules et le fil prend une forme en zigzag. Avec un fil de $^1/_{10}$ de millimètre de diamètre cet effet n'a pas lieu, parce qu'on ne peut élever la température à l'égal de celle du fil plus petit, à cause de la radiation augmentée de la surface et de la masse.

Si, après avoir chauffé le fil, on l'examine au microscope, on remarque que la partie de la surface qui a été incandescente est couverte d'innombrables fendillements. Si l'on place le fil entre deux poteaux assemblés et qu'on le chauffe jusqu'à l'incandescence pendant vingt minutes, par le passage d'un courant électrique, les fendillements s'élargissent au point d'être visibles à l'œil nu ; le fil, examiné au microscope, présenta une surface craquelée, remplie de fentes profondes. Si l'on continue le courant pendant plusieurs heures, ces effets augmenteront avec une telle intensité que le fil tombera en morceaux. Cette désagrégation a été signalée dans le platine, exposé longtemps à l'action de la flamme, par le professeur John Draper.

La non-réussite du procédé d'éclairage inventé par le chimiste français, Tessié du Motay, qui portait à l'incandescence des feuilles de platine par leur introduction dans une flamme d'hydrogène, est due à la rapide détérioration du métal. J'ai reconnu la cause de ce phénomène et réussi à l'éliminer ; par cela même j'ai produit un métal qui se trouve dans un état inconnu jusqu'à ce jour et qui est absolument stable à une température où presque toutes les substances fondent ou sont détruites par la combustion ; un métal qui, bien qu'originellement souple et ductile, devient aussi homogène que du verre et aussi rigide que de l'acier. Lorsqu'il est contourné en spirale, il est élastique et faisant ressort, aussi bien à l'état froid qu'à celui de la plus haute incandescence, et ne peut être recuit par aucun procédé communément usité, parce que la cause du retrait et du fendillement du fil est entièrement due à l'expansion de l'air qui se trouve dans les pores mécaniques et physiques du platine, et à la contraction qui résulte du départ de cet air. Le platine, tel qu'on le vend dans le commerce, peut être comparé à du grès, dont la masse se compose d'un grand nombre de particules séparées par d'innombrables cellules remplies d'air. Le grès soumis à la température de fusion devient homogène et n'a plus de cellules à air.

Dans le platine ou tout autre métal on peut faire disparaître les espaces occupés par l'air, et rendre la matière homogène par un procédé très-simple. J'arrangeai un grand nombre de spirales de platine, toutes de la même grandeur et de la même qualité de fil ; chaque spirale présentait à l'air une surface de radiation d'environ 4 millimètres $^1/_2$ ; cinq d'entre elles furent portées, au moyen du courant électrique, au point de fusion, la lumière fut mesurée avec un photomètre, et elle équivalait, en moyenne, à quatre bougies types pour chaque spirale portée au point de fusion. Une autre de ces spirales fut placée dans le récépient d'une pompe à air, et le vide fut fait à 2 millimètres ; on fit alors passer un faible courant dans le fil pour l'échauffer légèrement afin de favoriser le passage dans le vide de l'air contenu dans les pores du métal. La température du fil fut graduellement augmentée, à des intervalles de dix minutes, jusqu'à ce que le fil devînt rouge. L'objet qu'on se proposait, en augmentant lentement la température, était de permettre à l'air de s'échapper peu à peu et non d'une façon explosive. Puis on augmenta le courant par intervalles de quinze minutes. Avant chaque accroissement d'intensité du courant on laissait le fil se refroidir, et la contraction et l'expansion alternées à ces températures élevées faisaient que le métal se corroyait aux points auparavant remplis d'air. Dans une heure et quarante minutes cette spirale avait atteint, sans fondre, une température telle qu'elle donnait une lumière de 25 bougies types, alors qu'elle eût incontestablement fondu, si elle n'avait pas été soumise au procédé ci-dessus, avant de fournir une lumière de 5 bougies.

On essaya ensuite d'autres spirales de la même manière et on obtint les mêmes résul-

tats. Une spirale qui avait été portée plus lentement à ces hautes températures, donna une lumière égale à 30 bougies types. En plein air, cette spirale fournit presque la même lumière, mais il fallut plus de courant pour la maintenir à la même température. En examinant, au moyen du microscope, les spirales qui avaient subi le procédé par le vide, on n'aperçut aucun fendillement, le fil était devenu aussi blanc que de l'argent et avait un poli qu'il eût été impossible de lui donner par tout autre moyen. Il avait un diamètre moindre qu'avant le traitement et offrait excessivement de difficulté à être fondu dans la flamme oxhydrique : comparé avec le platine non traité, il se montra plus dur que le fil d'acier employé dans les pianos et ne put être recuit à aucune température.

Les expériences que j'ai faites par ce procédé sur plusieurs métaux m'ont donné la preuve satisfaisante qui me permet d'affirmer, sans hésitation, que ce que l'on appelle le recuit des métaux, opération qui a pour but de les rendre mous et souples, n'est autre chose que leur déchirement. Dans tous les cas où un métal a été recuit, un puissant microscope a révélé des milliers de fendillements dans ce métal. Dans mes expériences, faites à l'aide de pompes à mercure de Sprengel, j'ai produit un vide élevé et réussi, en passant cinq heures à expulser l'air du fil et par l'intervention répétée d'un courant électrique, à obtenir une lumière de 8 bougies types d'une spirale de fil qui présentait une surface totale de radiation équivalant environ à celle d'un grain de sarrazin. Avec des spirales de moindre grandeur qui n'ont pas été soumises au procédé, la quantité moyenne de lumière donnée avant le point de fusion est inférieure à celle d'une bougie type.

En conséquence, je suis parvenu, en augmentant la capacité du platine, à résister aux températures élevées dans l'emploi de petites surfaces de radiation et à réduire ainsi l'intensité requise pour obtenir la lumière-bougie. Je puis maintenant produire 8 jets séparés, dont chacun donne une lumière absolument constante, équivalant à celle de 16 bougies types ; c'est-à-dire un total de 128 bougies, en dépensant 30,000 livres-pieds de force, ou moins d'un cheval-vapeur. A titre de curiosité, j'ai fait des spirales d'autres métaux, et en ai expulsé l'air de la manière indiquée ci-dessus. Le fil de fer ordinaire peut être préparé de façon à donner une lumière plus grande que le platine non chauffé. Le fer devient aussi dur que de l'acier et tout aussi élastique. Le nickel est bien plus réfractaire que le fer. Le fil d'acier employé dans les pianos se décarbonise, mais reste dur, et prend la couleur de l'argent. L'aluminium ne fond qu'à la chaleur blanche.

En résumé, il peut être intéressant de constater que les points de fusion de plusieurs oxydes dépendent de la manière d'appliquer la chaleur; par exemple, l'oxyde pur de zirconium ne fond pas à la flamme du chalumeau à gaz oxhydrique, tandis qu'il fond comme la cire, et conduit l'électricité lorsqu'il est sur une spirale incandescente de platine, qui est à une température bien plus basse ; d'un autre côté, l'oxyde d'alumine fond facilement à la flamme oxhydrique, alors qu'il se vitréfie seulement sur la spirale de platine. (*The Journal of the Franklin institute*).

---

## ÉTUDE
### DES
# PRODUITS MÉTHYLÉS ET PRÉPARATION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE PUR

Par M. Bardy.

M. Bardy, directeur des laboratoires de l'Administration des contributions indirectes, a exposé devant la Société d'encouragement le résultat de ses recherches sur l'application du méthylène à la fabrication des couleurs méthylées dérivées de la houille. Il indique un nouveau procédé permettant d'obtenir facilement de l'alcool méthylique, en partant des produits commerciaux, et il expose les méthodes qu'il a fait connaître pour l'analyse des mélanges d'alcool vinique et d'alcool méthylique.

Lorsque, en 1838, dit-il, MM. Dumas et Peligot ont publié leur remarquable travail sur l'alcool méthylique, personne ne soupçonnait quelle serait l'importance qu'acquerrait ce nouvel alcool, extrait à grand peine des produits goudronneux provenant de la distillation du bois.

Le travail de ces deux savants éminents est resté comme un modèle de netteté et de précision; le mode de purification de l'alcool méthylique qu'ils ont donné n'a subi aucune modification jusqu'ici; il fournit un produit d'une pureté irréprochable: néanmoins, comme il est assez laborieux lorsqu'on veut préparer une quantité un peu notable d'alcool méthylique pur, nous avons cherché, M. Lucien Bordet et moi, s'il ne serait pas possible d'arriver à faire cette purification d'une manière plus facile et plus économique.

Le but que nous poursuivions a été atteint: on peut, à l'aide de notre méthode, préparer rapidement de tres-grandes quantités d'alcool méthylique pur, en prenant, comme point de départ, les méthylènes ordinaires du commerce.

Les méthylènes que les usines livrent actuellement sont d'ailleurs bien supérieurs à ceux qu'on pouvait se procurer il y a une quinzaine d'années; cette industrie a fait des progrès considérables, elle s'est pour ainsi dire transformée par suite des besoins qu'a fait naître la découverte des matières colorantes méthylées extraites du goudron de houille.

Comme j'ai suivi très-attentivement les progrès de cette industrie, que j'ai assisté à ses débuts et que j'ai contribué pour une faible part à son développement, je désire, avant d'aborder mon sujet, rappeler à la Société les différentes phases par lesquelles la fabrication de ces couleurs a passé avant d'arriver à la perfection qu'elle a atteint aujourd'hui. Les détails que je vais donner n'ont qu'un intérêt rétrospectif; mais comme quelques-uns n'ont jamais été publiés, j'ai pensé que, peut-être, ils pourraient intéresser la Société.

La première tentative d'application industrielle du méthylène date de 1861.

A cette époque, M. Ch. Lauth annonça qu'en soumettant à l'action des divers agents oxydants la méthylaniline produite au moyen de l'iodure de méthyle et de l'aniline, il avait obtenu une matière colorante violette, teignant parfaitement la laine et la soie.

La couleur ne lui parut pas stable, et il termina son travail en disant: « Toutes les couleurs que j'ai obtenues avec la méthylanine ne résistant pas à l'action de la lumière, la molécule méthyle semble donc devoir être rejetée dans la formation des matières colorantes artificielles ».

En 1863, M. Hofmann prit un brevet pour la transformation de la rosaniline en violet au moyen de l'iodure d'éthyle ou de l'iodure de méthyle. La matière colorante, ainsi produite, était insoluble dans l'eau; malgré ce défaut sa nuance était si vive et si pure que, malgré le prix élevé de l'iode, la nouvelle fabrication prit bientôt une très-grande importance. L'iodure de méthyle, trop volatil et surtout trop difficile à préparer avec les méthylènes impurs du commerce, fut abandonné presque de suite et, en fait, tous les violets fabriqués furent produits à l'aide de l'iodure d'éthyle.

L'idée de substituer des radicaux alcooliques à l'hydrogène de la rosaniline avait été émise avant M. Hofmann par M. E. Kopp, mais aucune application n'en avait étéfaite et il est juste de reconnaître que c'est à M. Hofmann que l'industrie est redevable des beaux violets qu'elle a fabriqués pendant si longtemps.

En 1866, je repris les travaux de M. Ch. Lauth sur la méthylaniline, et je fus frappé de la similitude des propriétés que présentaient le violet de méthylaniline et le violet Hofmann.

Je cherchai donc à obtenir le violet de méthylaniline dans des conditions qui permissent de le fabriquer industriellement.

M. Hofmann et M. Lauth employaient tous deux l'iode, produit assez rare et d'un prix élevé; mais tandis que la fabrication des violets de rosaniline substitués n'a besoin que d'une faible quantité d'iodure de méthyle ou d'éthyle, puisqu'elle agit sur un produit déjà très-pur et auquel la nouvelle transformation ne fera subir que peu de déchets, la fabrication de la méthylaniline, au contraire, exige l'emploi de quantités énormes d'iode pour préparer la matière première nécessaire qui, finalement, ne donnera que très-peu de violet purifié.

Pour une fabrication d'importance très-minime, il aurait fallu mettre en œuvre journellement pour plus de 100,000 francs d'iode: c'était une impossibilité.

Mes premières recherches portèrent donc sur la préparation de la méthylaniline.

Après avoir essayé, sans succès, de substituer le bromure ou le chlorure de méthyle à l'iodure, je m'arrêtai à l'emploi du nitrate de méthyle.

Mais ici de bien grandes difficultés d'exécution se présentèrent.

Le méthylène du commerce était loin de ressembler à ce qu'il est aujourd'hui: c'était un liquide coloré, à odeur irritante, présentant un point d'ébullition très-bas.

Il était, de plus, impossible de compter sur la régularité des produits livrés par les usines; certaines variétés se prêtaient assez bien aux transformations, d'autres fournissaient des résultats absolument contraires à ceux qu'on cherchait à obtenir.

La fabrication du nitrate de méthyle, dans ces conditions, était extrêmement pénible; le produit brut de la réaction avait besoin de subir de nombreuses purifications et les manipulations, vous le savez (et malheureusement l'expérience l'a prouvé récemment), présentent un grand danger: la moindre surchauffe des vapeurs pouvant déterminer l'explosion de la totalité du produit existant dans l'usine.

A ce danger venait s'en ajouter un autre non moins grand. Par suite de l'impureté des méthylènes mis en œuvre, il se dégageait souvent, spontanément, des quantités considérables d'acide cyanhydrique.

La vie des ouvriers était sans cesse mise en péril; on ne pouvait songer à continuer la fabrication d'un pareil produit, et cependant les engagements commerciaux exigeaient impérieusement que les travaux de l'usine ne fussent pas suspendus.

On fabriqua de cette manière plus de 40,000 kilogrammes de nitrate de méthyle; les accidents nombreux, qui se produisirent durant ce travail, endommagèrent le matériel seul; les ouvriers souffrirent beaucoup, furent sérieusement incommodés, mais aucun d'eux ne succomba.

La méthylaniline, produite par le nitrate de méthyle, laissait de son côté beaucoup à désirer; elle renfermait souvent des produits nitrés, dont la présence rendait la fabrication du violet très-laborieuse; de plus, dans certains cas, la nuance du violet était totalement modifiée et se rapprochait beaucoup de celle du rouge d'aniline.

Je fus alors assez heureux pour pouvoir réaliser la méthylation de l'aniline à l'aide du procédé que M. Berthelot avait découvert pour la préparation des dérivés alcooliques de l'ammoniaque, procédé qui consiste à chauffer la base additionnée d'acide chlorhydrique avec l'alcool dont on veut obtenir le radical.

Les essais faits au laboratoire donnaient des résultats séduisants, mais la réalisation industrielle était, sinon impossible, du moins rendue extrêmement difficile par suite des hautes pressions nécessaires pour la transformation. Elles atteignaient et dépassaient même quelquefois 200 atmosphères!

Les impuretés du méthylène étaient encore, dans ce cas, la cause de tout le mal; les usines mal outillées, et ne prévoyant pas les débouchés considérables que la nouvelle industrie pouvait fournir au méthylène, se refusaient à faire subir aucune purification à leur produit qu'elles considéraient comme un résidu.

De leur côté, les constructeurs hésitaient à établir des appareils devant résister à ces énormes pressions; aucun ne voulait assumer la responsabilité d'accidents probables résultant de l'explosion de ces engins, véritables obus, dont la rupture pouvait entraîner des malheurs irréparables.

Après de nombreux pourparlers, un constructeur consentit enfin à fabriquer un appareil en fer forgé; mais il exigea que j'en fisse les dessins; de plus, je pus surveiller l'exécution de l'engin et accepter toute la responsabilité des accidents qui pouraient se produire.

Je n'entrerai pas dans les difficultés d'un autre ordre qui se présentèrent lorsqu'on voulut se servir de l'appareil; les ouvriers, effrayés par les blindages dont on avait entouré les fourneaux et mis en défiance par les petites explosions qui s'étaient produites au laboratoire par suite de la rupture des tubes en verre scellés à la lampe, dans lesquels j'avais fait mes essais, refusèrent d'approcher de l'appareil, même pour le chauffer.

Cette difficulté ne pouvait me tenir longtemps en arrêt, j'avais confiance dans la solidité de mon appareil; toutes les précautions nécessaires, d'ailleurs, ayant été prises, je fis donc seul les premières expériences industrielles.

Pendant plus de six mois, les essais se succédèrent sans interruption et sans accidents autres que de légères paniques causées soit par le soulèvement de la soupape, soit par la rupture du joint du manomètre.

La méthylaniline, ainsi obtenue, jouissait de propriétés spéciales, la substitution du radical alcoolique était plus avancée; on produisait de la diméthylaniline et non plus de la monométhylaniline, comme avec l'iodure de méthyle. Cette modification dans la nature de l'acaloïde fut des plus heureuses; le violet acquit une teinte beaucoup plus bleue et les rendements augmentèrent dans une forte proportion.

Il fallut plus d'une année de recherches suivies pour arriver à rendre le procédé industriel. Les principales modifications portèrent sur la nature du méthylène employé; cet alcool fut purifié; on élimina autant qu'il fut possible l'acétone, ainsi que les substances attaquables par l'acide sulfurique, substances qui étaient si abondantes dans les méthylènes bruts, que l'addition d'acide sulfurique à ces derniers les charbonnait au point de rendre toute la masse solide.

A partir du moment où l'on eut un méthylène à peu près purifié, les pressions baissèrent considérablement; les appareils, ne devant plus supporter qu'une pression de 25 à 30 atmosphères, purent être agrandis et leur fabrication cessa de devenir une difficulté et un effroi pour les constructeurs.

La nouvelle fabrication, placée entre les mains d'un habile industriel, n'a pas tardé à prendre un développement considérable et à l'heure actuelle les violets de méthylaniline se fabriquent partout à l'exclusion de tous les autres.

La méthode, réalisée en 1867, n'a pas subi de modification : elle est en usage en France, en Angleterre, en Allemagne et en Suisse, et l'importance de la fabrication est devenue telle, qu'on méthyle plus de 2,000 kilogrammes d'aniline par jour dans les diverses usines de matières colorantes.

Je craindrais d'abuser de l'attention de la Société en entrant dans de plus grands détails sur cette fabrication; je veux maintenant décrire rapidement le procédé de purification du méthylène que M. L. Bordet et moi nous avons adopté.

Dans ces dernières années, on a proposé de purifier l'alcool méthylique en le transformant en éther méthylformique. Cette méthode ne pouvait offrir d'avantages réels sur celle anciennement connue, qu'autant qu'on serait en possession d'un bon procédé pour la préparation de l'éther formique.

Les méthodes connues étaient toutes d'une exécution difficile et les rendements étaient très-éloignés du rendement théorique.

En distillant de l'alcool méthylique avec un mélange d'eau, de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, on obtient une réaction très-vive; il se dégage des torrents de gaz qui rendent la condensation du formiate de méthyle à peu près impossible. De plus, l'éther obtenu est souillé d'une quantité considérable de méthyle, bouillant à 24 degrés. Ce procédé est donc impraticable.

La distillation de l'alcool méthylique avec de la glycérine saturée d'acide oxalique donne de très-faibles rendements.

L'emploi de l'acide formique cristallisable qui éthérifie l'alcool méthylique par un simple contact suffisamment prolongé, a l'inconvénient d'être extrêmement coûteux par suite du prix élevé de l'acide cristallisable.

Enfin, la distillation d'un formiate avec l'alcool méthylique, saturé de gaz acide chlorhydrique, entraîne un dégagement de fumées acides très-désagréables, et si l'acide chlorhydrique est resté en contact un peu prolongé avec l'alcool méthylique, on n'obtient pour ainsi dire que du chlorure de méthyle. La saturation du méthylène par le gaz acide chlorhydrique est, en outre, une opération très-longue.

Nous avons modifié ce dernier procédé et nous avons fait agir sur du formiate de soude sec un mélange d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique aqueux du commerce. Nous

avons reconnu que, dans ces conditions, le formiate de méthyle prend naissance presque instantanément et s'isole facilement par distillation. Le rendement est très-voisin du rendement théorique; l'éthérification a donc lieu d'une manière à peu près complète: ce fait est digne de remarque si l'on songe que la réaction se passe en présence d'une quantié considérable d'eau.

Le formiate de méthyle produit est d'une pureté parfaite ; il bout à 32 degrés.

Rien n'est plus facile, en partant de cet éther, que d'obtenir de l'alcool méthylique pur; li suffit de le saponifier par la quantité théorique de soude correspondante à l'acide formique qu'il renferme. Comme l'attaque a lieu à la température ordinaire, on n'a pas à redouter une action ultérieure de l'alcali sur l'alcool régénéré, et comme, de plus, le formiate de soude est déliquescent, on peut employer une lessive alcaline très-concentrée, ce qui offre l'avantage très-précieux de fournir immédiatement de l'alcool méthylique à un degré élevé. La première distillation donne, en effet, un produit marquant 65 à 70 degrés à l'alcoomètre, qu'il suffit de rectifier une fois sur du carbonate de potasse, puis sur du sodium, pour l'obtenir entièrement privé d'eau.

Les rendements sont aussi voisins du rendement théorique qu'il est possible de le désirer.

Remarquons que le résidu de la saponification du formiate de méthyle est du formiate de soude pur, que l'on peut dessécher et employer de nouveau pour la préparation du formiate de méthyle; il résulte de là qu'une quantité donnée de formiate de soude peut servir à la purification de quantités considérables d'alcool méthylique.

J'ajouterai que l'on peut remplacer la soude par la chaux dans la série des opérations que je viens de décrire et que, dans ces conditions, l'opération devient sufisament économique pour qu'il ne soit pas téméraire d'affirmer que le procédé pourrait être employé industriellement.

Les matières colorantes artificielles nécessitent, avons-nous dit en commençant, l'emploi d'un alcool méthylique aussi pur que possible : il en résulte que les usines sont forcées de produire, en même temps que cet alcool, une quantité considérable de méthylènes de basse qualité, dans lesquels les impuretés se trouvent accumulées. Le principal emploi de ces produits réside dans la dénaturation de l'alcool vinique que l'industrie utilise sous le bénéfice de la modération de taxe accordée par la loi.

Des industriels peu scrupuleux n'ayant pas craint de verser dans la consommation de bouche des alcools dénaturés avec des méthylènes assez purs, le Comité consultatif des arts et manufactures, pour remédier à cet abus, aussi préjudiciable aux intérêts du Trésor que nuisible pour la santé publique, a prescrit de n'employer dorénavant, pour effectuer la dénaturation, que des méthylènes ne renfermant pas plus de 40 pour 100 d'alcool méthylique, et contenant, par conséquent, une proportion considérable de substances à odeurs fortes et à saveurs désagréables. Dans ces conditions, les révivifications clandestines deviennent impossibles.

Cette décision du Comité consultatif nécessite l'analyse de nombreux échantillons de méthylènes; comme ces opérations s'effectuent dans le service à la tête duquel j'ai l'honneur d'être placé et que l'industrie a intérêt à connaître la méthode qui y est employée, je demande à la Société la permission de dire en quelques mots en quoi elle consiste :

En 1873, M. Krell a fait connaître, pour le dosage de l'alcool méthylique dans les méthylènes, une méthode fondée sur la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle. Cette méthode a été modifiée par MM. Krœmer et Grodski; mais les travaux de ces savants ont laissé subsister deux lacunes importantes. D'une part, ils n'ont pu prouver que l'alcool méthylique pur se transforme intégralement en iodure de méthyle, dans les conditions où s'effectuent les analyses; en second lieu, leur méthode donne des résultats inexacts, lorsque les méthylènes renferment de l'acétone, c'est-à-dire dans le cas presque général.

M. L. Bordet et moi nous avons étudié de nouveau cette méthode et nous avons réussi

à résoudre ces deux difficultés, de sorte que le principe de la méthode se trouve à l'abri de toute objection.

Je n'entrerai pas dans les détails de nos expériences : je dirai seulement que nous avons reconnu que la quantité d'iodure de méthyle recueillie doit être augmentée :

1° Du volume de l'iodure de méthyle resté en vapeur dans l'appareil à la fin de l'expérience ;

2° De la quantité d'iodure de méthyle dissoute dans les eaux de lavage de l'iodure recueilli.

Dans le cas d'un méthylène renfermant de l'acétone, ce dernier corps, passant à la distillation, augmente le pouvoir dissolvant de l'eau par rapport à l'iodure de méthyle ; il en résulte une perturbation très-notable. Nous remédions à cet inconvénient en prenant, pour le calcul de chaque essai, un coefficient fourni par une table que nous avons dressée à cet effet.

L'analyse se fait de la manière suivante :

On introduit dans un petit ballon, mis en communication avec un réfrigérant de forme spéciale, 15 grammes d'iodure de phosphore, puis à l'aide d'une pipette, exactement jaugée, on fait pénétrer goutte à goutte dans le ballon, d'abord 5 centimètres cubes de méthylène à essayer, puis 5 centimètres cubes d'acide iodhydrique chargé d'iode. (Parties égales d'acide de densité 1.7 et d'iode.)

Lorsque la réaction est achevée, on distille l'iodure formé, en chauffant légèrement au bain-marie, et on le recueille dans un tube gradué.

On lit le volume d'iodure recueilli, puis on le lave à l'eau. La diminution de volume, constatée à la suite de ce lavage, sert à déterminer le coefficient dont on doit faire usage pour le calcul de l'analyse.

Ainsi effectuée, l'opération est très-rapide et les résultats sont d'une exactitude plus que suffisante pour tous les besoins industriels.

Nous avons essayé, à l'aide de cette méthode, les produits de la plupart des fabriques françaises et, en outre, plusieurs échantillons provenant d'Allemagne et d'Angleterre.

Les plus beaux de ces produits ne renferment jamais plus de 94 à 95 pour 100 d'alcool méthylique ; les moins riches n'en contiennent que 35 à 40 pour 100.

Le degré apparent, mesuré à l'alcoomètre, varie, d'ailleurs, de 90 à 99 degrés.

Leur aspect, leur odeur plus ou moins forte, la façon dont ils se comportent avec l'acide sulfurique ne permettent pas d'apprécier, même d'une manière très-approximative, leur richesse en alcool méthylique.

En fait, les méthylènes commerciaux sont des mélanges de composition extrêmement variable et il est absolument nécessaire de les analyser lorsqu'on veut les employer à des préparations chimiques dans les laboratoires ou dans l'industrie.

Le procédé de dosage que je viens de décrire fournirait des résultats absolument erronés, si le méthylène analysé renfermait de l'alcool vinique ; car, dans ce cas, on recueillerait un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle.

J'ai très-souvent à examiner des méthylènes présentés pour la dénaturation dans lesquels on soupçonne la présence de l'alcool vinique : dans beaucoup de cas la supercherie est facile à prouver ; dans d'autres, au contraire, il est très-difficile de rien découvrir.

Consultés au sujet de ces fraudes, en 1876, par le département des finances, M. Riche et moi nous avons appliqué à la solution du problème la propriété caractéristique que possède l'aldéhyde acétique de transformer le rouge d'aniline en une nouvelle matière colorante violette.

Le produit à essayer est oxydé par un mélange, à proportions convenables, d'acide sulfurique et de permanganate de potasse : on ajoute ensuite une solution d'hyposulfite de soude pour dissoudre l'oxyde de manganèse qui s'est précipité, puis quelques gouttes d'une dissolution étendue de chlorhydrate de rosaniline.

Si le produit analysé renferme de l'alcool vinique, le liquide prend immédiatement une teinte violette; s'il est exempt d'alcool, il demeure, au contraire, incolore.

L'aldéhyde formique ne se produit pas dans les conditions de l'essai, de sorte qu'on arrive très-facilement à déceler des traces d'alcool vinique mélangé à du méthylène.

Je disais tout à l'heure que l'on rencontre quelquefois dans le commerce des boissons spiritueuses renfermant du méthylène.

L'analyse de ces boissons présente quelques difficultés : les points d'ébullition de l'alcool qu'on retire ne peuvent fournir aucune indication utile; nous avons fait connaître, M. Riche et moi, en 1875, une méthode qui permet d'affirmer avec certitude la présence de l'alcool méthylique dans l'alcool suspecté.

Cette méthode repose sur la propriété que possède la méthylaniline, soumise à l'action d'agents oxydants, de fournir des matières colorantes violettes, tandis que, dans les mêmes conditions, l'éthylaniline ne donne que des substances d'une couleur acajou qu'il est absolument impossible de confondre avec les précédentes.

On attaque le mélange à analyser par de l'iode et du phosphore amorphe; les iodures recueillis, mis en contact avec de l'aniline, transforment cette base en éthylanilines si l'alcool est pur, ou donnent un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle si l'alcool renferme du méthylène.

On isole les alcaloïdes résultant de cette substitution, puis on les chauffe avec du nitrate de cuivre. Le produit de la réaction est dissous dans l'alcool. Si la nuance de la dissolution est acajou foncé, on peut être assuré que l'alcool essayé est pur; si, au contraire, cette nuance est violette, on peut affirmer que l'alcool renfermait du méthylène.

Avec un peu d'habitude, on arrive à reconnaître facilement 1 pour 100 de méthylène dans l'alcool vinique.

On peut, d'ailleurs, fixer la couleur sur tissu et conserver le résultat de ses essais.

Ce résultat est mis en usage journellement dans mon laboratoire, il permet à l'Administration des contributions indirectes de découvrir et de réprimer les fraudes qui se commettent dans les villes au grand détriment de la santé des classes ouvrières.

Je prie la Société de vouloir bien m'excuser si j'ai élargi le cadre de la communication que je me proposais de faire tout d'abord, et si j'ai ainsi abusé de sa bienveillance; mais les méthodes d'analyses que je viens de rappeler permettent de résoudre des questions difficiles qui intéressent à la fois l'industrie et la santé publique, et j'ai cru que, à ce double titre, il pourrait peut-être y avoir quelque utilité de les signaler à l'attention des personnes que ces questions intéressent.

---

## FALSIFICATIONS DES SUBSTANCES ALIMENTAIRES

Les falsifications auxquelles sont sujets les produits alimentaires, ainsi que les boissons, deviennent chaque jour plus nombreuses et plus adroites, suivant ainsi tristement le progrès de toute industrie.

Les moyens de recherche et de répression des fraudes semblent devenir insuffisants. Aussi, dans ces dernières années, s'est-on ému de cet état de choses et surtout du manque de moyens de rechercher efficacement les falsifications sur les produits alimentaires. Pour y remédier, des laboratoires ont été fondés dans plusieurs villes; à Lille, à Nancy, ces laboratoires fonctionnent; à Paris, le Conseil municipal a pris l'initiative de la création d'un laboratoire qui est établi à la préfecture de police pour l'examen des boissons et denrées alimentaires. Nous pensons que cette institution doit rendre de grands services.

C'est à ce propos que nous avons cru bon de mettre sous les yeux de nos lecteurs le texte de la loi qui régit en Angleterre la vente des denrées alimentaires et qui sert à réprimer les fraudes auxquelles ces denrées sont sujettes.

Plus de quatre-vingts laboratoires de chimie ont été établis chez nos voisins d'outre-mer

pour l'application de cette loi, dont les sévérités font contraste avec l'impunité qui régnait autrefois.

En Allemagne, des dispositions semblables ont été prises et de nombreux laboratoires existent déjà.

Nous publions également plus loin le texte de la loi allemande.

## Vente des aliments et de la droguerie.

DISPOSITION DES ARTICLES

1° Abrogation des statuts.

2° Interprétation des mots.

*Nomenclature des contraventions.*

3° Défense d'opérer le mélange d'ingrédients nuisibles et de les vendre.

4° Défense de mélanger à des drogues des ingrédients nuisibles et de les vendre.

5° Exception dans le cas où le marchand peut prouver qu'il n'a pas eu connaissance du mélange.

6° Défense de vendre des aliments ou de la droguerie qui ne soient pas naturels ou de bonne qualité.

7° Disposition concernant la vente des articles composés d'aliments et de drogueries.

8° On se met à l'abri d'une imputation de fraude en remettant à l'acheteur une étiquette indiquant la qualité réelle de la marchandise vendue.

9° Défense de retrancher avant la vente une partie d'un article d'alimentation et de vendre cet article sans en prévenir l'acheteur.

*Nomination et devoirs des chimistes; démarches à faire pour obtenir une analyse.*

10° Nomination des chimistes.

11° Le Conseil municipal d'un village peut choisir le chimiste d'une localité voisine.

12° Faculté à un acheteur d'un article d'alimentation de le faire analyser.

13° Nomination des fonctionnaires chargés de prélever échantillon d'aliments ou de drogues pour les soumettre au chimiste.

14° Disposition pour obtenir une condamnation d'après un échantillon acheté.

15° Dispositions applicables lorsque l'échantillon n'est pas divisé.

16° Disposition concernant l'envoi par la poste à un chimiste d'un article à analyser.

17° Les personnes refusant à un agent de lui vendre un article quelconque sont passibles d'amende.

18° Forme du certificat.

19° Rapport trimestriel du chimiste.

*Procédure contre les contrevenants.*

20° Procédure contre les contrevenants.

21° Le certificat du chimiste suffit pour motiver les poursuites ; cependant le chimiste peut être appelé si le défendeur l'exige ; le défendeur et sa femme peuvent être interrogés.

22° Les juges de paix sont en droit de faire analyser des aliments ou des drogues.

23° Appel aux sessions trimestrielles.

24° Dans toutes espèces de poursuites, le défendeur est admis à prouver qu'il est protégé par une exception ou une disposition spéciale.

25° Le défendeur ne peut être condamné s'il prouve qu'il a vendu un article tel qu'il l'a acheté et avec garantie. Il n'aura d'autres frais à rembourser que les dépenses faites par le poursuivant.

26° Application des amendes.

27° Pénalité pour la fabrication de faux certificats ou de fausses garanties ; pour emploi déloyal d'une garantie ; pour fausses garanties ou fausses étiquettes.

28° La procédure par accusation ou basée sur un contrat ne se trouve pas modifiée par le présent acte.

*Dépenses pour l'exécution de cet acte.*

29° Dépenses pour l'exécution de cet acte.

*Dispositions spéciales pour le thé.*

30° Le thé est examiné par la douane à l'importation.

LOI POUR SUPPRIMER LES INFRACTIONS AU RÈGLEMENT CONCERNANT LES ALIMENTS ET POUR OBTENIR LA VENTE DE PRODUITS ALIMENTAIRES PURS ET DE BONNE QUALITÉ (août 1875).

1° A partir de l'entrée en vigueur de cette loi, tous les statuts relatifs à la vente des produits alimentaires et de la droguerie sont abrogés.

Mais toutes les poursuites qui ont pu être entamées au cours de la précédente législation seront exercées conformément à son esprit.

2° Le terme « drogues » signifie toute sorte de médecine pour l'usage interne ou l'usage externe.

Le terme « aliment » signifie tout ce qui se mange ou se boit autre que les drogueries et l'eau.

Le mot « comté » signifie toute espèce de localité, aussi bien dépendante d'une ville que ne portant même pas le nom d'un bourg.

Le mot « justice de paix » veut dire juridiction de tout officier de police investi des pouvoirs de juge de paix en Angleterre, et signifie aussi en Irlande justice de paix divisionnaire.

*Nomenclature des contraventions.*

3° Personne ne mélangera, colorera, teindra, poudrera un article alimentaire quelconque avec des substances de nature à nuire à la santé.

Celui qui aura vendu cet article alimentaire sera passible d'une amende de 50 livres sterling pour la première contravention ; le récidiviste sera condamné à six mois de prison en plus.

4° Sera passible de la même peine, en cas de récidive, celui qui mélangera, teindra, colorera, poudrera un produit pharmaceutique quelconque avec une substance pouvant nuire à la qualité ou à l'efficacité de cette drogue.

Il y a exception en ce qui concerne la fabrication des remèdes composés.

5° La personne qui contreviendrait aux dispositions contenues dans les deux articles précédents ne saurait être condamnée à l'amende et à la prison dans le cas où elle pourrait démontrer, d'une façon suffisante et conforme à l'appréciation du juge, qu'elle ne pouvait avoir raisonnablement connaissance de l'altération des produits alimentaires qui lui est imputée.

6° Il est défendu, sous peine d'une amende qui ne pourra dépasser 2 livres sterling, de vendre un produit alimentaire ou pharmaceutique qui ne soit pas conforme, comme nature, substance et qualité, à celui demandé par l'acheteur.

Mais les cas suivants ne sauraient être compris dans cette disposition :

1° Lorsqu'un ingrédient quelconque, inoffensif pour la santé, a été additionné à un produit alimentaire pour en faire un article de commerce, pour permettre qu'on puisse le transporter ou le consommer, pourvu qu'on n'ait pas cherché à en augmenter frauduleusement le poids ou le volume ou qu'on n'ait pas cherché à en cacher la qualité inférieure.

2° Lorsqu'une drogue est la propriété spéciale d'un industriel ou lorsqu'elle est brevetée et dans les conditions spécifiées dans le brevet.

3° Lorsqu'une drogue est composée comme il est expliqué dans cet acte.

4° Lorsqu'une drogue se trouve mêlée forcément avec des matières étrangères par suite de la façon dont elle est cueillie ou fabriquée.

7° Il est interdit, sous peine d'une amende qui ne pourra, pour chaque contrefaçon, être supérieure à 20 livres sterling, de vendre des produits alimentaires ou pharmaceutiques composés qui ne seraient pas conformes à ceux demandés par l'acheteur.

8° Les marchands se mettront à l'abri des contraventions résultant de la vente des produits alimentaires ou pharmaceutiques, mélangés avec des ingrédients inoffensifs pour la santé, et dont ils n'auront pas cherché à augmenter le volume ou le poids, ou caché la qualité inférieure, en délivrant à l'acheteur une étiquette écrite lisiblement pour indiquer le mélange qu'ont subi ces produits.

9° Il est interdit, sous peine d'une amende qui ne dépassera pas 20 livres sterling, de vendre, sans en prévenir l'acheteur, un produit alimentaire quelconque dont il a été retranché une partie et dont la qualité peut être altérée par cette suppression.

*Nomination et devoirs des chimistes. Marche à suivre pour obtenir une analyse.*

10° Dans la ville de Londres et les localités qui en dépendent, ainsi que dans tous les comtés, l'administration municipale devra, aussitôt que la mise en exécution du présent acte aura été votée, choisir un ou plusieurs chimistes, dont la nomination devra être approuvée par le représentant du gouvernement dans cette ville ou dans ce village.
L'administration municipale s'entendra avec le chimiste choisi au sujet des appointements qui lui seront affectés. Le gouvernement pourra toujours exiger que la compétence du chimiste lui soit prouvée; en outre, il pourra abréger ou prolonger la période pour laquelle ce chimiste aura été élu. Celui-ci ne devra jamais être intéressé directement ou indirectement dans des affairés de produits alimentaires ou de drogueries.

11° Le Conseil municipal d'une localité quelconque est en droit d'engager comme chimiste un homme compétent d'une autre ville ou d'un autre village.

12° Tout acheteur a le droit de faire analyser par ledit chimiste, et pour une somme qui ne devra jamais être supérieure à 12 fr. 60, un article alimentaire ou un produit pharmaceutique quelconque et exiger un certificat du résultat de l'analyse.
Dans un village où il n'y a pas de chimiste, l'acheteur devra s'entendre, pour obtenir une analyse, avec le chimiste d'une autre localité et débattre le prix avec lui.

13° Dans chaque localité, l'autorité municipale devra désigner un officier de santé ou un inspecteur des poids et mesures, ou un inspecteur des marchés, ou enfin un agent de police, qui se procurera un échantillon des produits alimentaires ou des drogues vendus contrairement au présent acte. Il fera faire l'analyse dudit échantillon et se fera remettre par le chimiste le certificat du résultat de l'analyse.

14° Les personnes qui achètent un produit alimentaire ou pharmaceutique, avec l'intention de le faire analyser, devront, aussitôt l'achat fait, prévenir le vendeur qu'elles ont l'intention de faire analyser l'article en question par le chimiste.
L'acheteur devra, en outre, demander au vendeur de partager l'article en trois échantillons, qui devront être cachetés ou empaquetés suivant la nature même du produit alimentaire ou pharmaceutique. Un de ces échantillons sera laissé au vendeur, l'autre sera remis au chimiste; le troisième sera conservé par l'acheteur pour servir au besoin de terme de comparaison.

15° Dans le cas où le vendeur n'accepte pas l'offre que l'acheteur est tenu de lui faire de partager l'échantillon en sa présence, le chimiste devra partager ledit échantillon en sa présence, en deux parties égales, et remettre l'une d'elles à l'acheteur qui le conservera pour le cas où des poursuites seraient entreprises.

16° Lorsque le chimiste demeure à plus de 2 milles du domicile de la personne qui veut obtenir l'analyse d'une denrée ou d'une drogue, l'article à analyser sera adressé

comme une lettre recommandée, par la poste, et sera soumis au règlement que le directeur général des postes pourra établir relativement à ce genre d'envoi.

L'affranchissement sera à la charge du poursuivant, ainsi que les dépenses à faire suivant le cas.

17° Tout marchand qui refusera de vendre au fonctionnaire désigné par le présent acte, un produit alimentaire quelconque ou un produit pharmaceutique, sera passible d'une amende qui ne pourra dépasser 10 livres sterling.

18° Le certificat délivré par le chimiste devra être conforme à la formule placée à la fin de cet acte.

19° Le chimiste devra, à la fin de chaque trimestre, remettre aux autorités par lesquelles il aura été nommé un rapport indiquant le nombre des analyses qu'il aura faites, ainsi que les résultats qu'elles auront donnés.

Il devra, en outre, mentionner les honoraires que lesdites analyses lui auront rapportés. Une copie de ces rapports sera remise à la fin de chaque année aux représentants du gouvernement de chaque district.

*Procédure à l'égard des contrevenants.*

20° Lorsque le certificat délivré par le chimiste constatera qu'une contravention au présent acte a été commise, la personne, à la requête de laquelle l'analyse aura été opérée, pourra poursuivre le contrevenant devant les tribunaux pour recevoir les dommages et intérêts auxquels elle aura droit.

21° Toutes les amendes ordonnées par le présent acte pourront être réduites ou mitigées par les tribunaux.

Le certificat délivré par le chimiste servira toujours pour entreprendre les poursuites; cependant le défendeur pourra exiger que le chimiste soit appelé en témoignage, et que la partie de l'échantillon conservée par l'acheteur soit produite à l'audience.

Le défendeur pourra également exiger que lui ou sa femme ou même tous les deux soient interrogés.

22° Il sera toujours loisible aux tribunaux devant lesquels une plainte aura été portée et à la requête des deux parties, d'envoyer, pour le faire analyser par les commissaires reconnus par l'État, un produit alimentaire ou pharmaceutique quelconque que ceux-ci transmettront aux chimistes de leur administration à Sommerset-House, et dont ils remettront l'analyse aux tribunaux qui l'auront requise.

Les frais de cette analyse seront, suivant décision des tribunaux, soit à la charge du demandeur, soit à celle du défendeur.

23° Toute personne qui aura été condamnée en première instance pourra faire appel aux sessions trimestrielles, pourvu que son appel soit interjeté dans le délai de trois jours.

24° Lorsque, dans une poursuite pour contravention à cet acte, il aura été établi qu'un produit a été mélangé, le défendeur sera toujours en droit de prouver que cet article fait l'objet d'une exception ou d'une disposition spéciale dans cet acte.

25° Si le défendeur peut prouver qu'il a acheté un produit alimentaire ou pharmaceutique avec garantie, et qu'il n'avait, au moment où le demandeur en a fait l'acquisition, aucune raison pour croire que ce produit ne fût pas conforme à celui qu'on lui demandait, il sera renvoyé des fins de la plainte, mais il sera condamné aux dépens, à moins qu'il n'ait prévenu le demandeur qu'il avait l'intention de s'appuyer sur la précédente disposition.

26° Toute amende infligée pour une infraction au présent acte sera perçue par le constable ou le fonctionnaire nommé par l'autorité, conformément à cette loi, si les poursuites ont été entreprises à la requête dudit constable ou dudit fonctionnaire. Le montant de l'amende sera ensuite remis à l'autorité qui en disposera pour subvenir aux dépenses nécessitées par l'exécution du présent acte. Mais, lorsque l'amende aura été infligée à la

suite d'une action intentée par un particulier, elle sera payée conformément aux lois réglant en Angleterre la disposition qui doit être faite du montant des amendes prononcées par la juridiction sommaire.

27° Celui qui fabriquera un faux certificat, pour servir conformément à certaines dispositions de cette loi, ou celui qui s'en servira, sachant que ce certificat est faux, sera passible d'un emprisonnement avec travail forcé, dont la durée ne dépassera pas deux ans.

Celui qui appliquera frauduleusement à un produit quelconque une garantie ou un certificat appartenant à un autre article d'alimentation ou de droguerie, sera passible d'une amende qui ne devra pas dépasser 20 livres sterling.

28° Les dispositions contenues dans le précédent acte n'empêchent aucunement les poursuites qui peuvent être entreprises, d'après la procédure habituelle, non plus que celles qui peuvent surgir entre les contractants d'un marché, pour infraction à l'une des clauses dudit marché.

*Dépenses pour l'exécution de la présente réglementation.*

29° Dans la ville de Londres et dans les localités qui en dépendent, les dépenses à faire pour l'exécution de la présente réglementation seront à la charge du budget municipal.

Dans le reste du pays, ces dépenses seront supportées par les Conseils des comtés et les Conseils municipaux.

*Dispositions particulières pour le thé.*

30° A partir du 1er janvier 1876, tous les thés importés en Angleterre seront soumis à l'examen des commissaires de la douane, qui feront analyser les thés de qualité suspecte.

Ceux qui seront trouvés mélangés avec d'autres substances ou dépourvus d'arome et de qualité, seront consommés comme thés pour les équipages de navires, si les chimistes les déclarent inoffensifs pour la santé, ou détruits s'ils sont déclarés nuisibles.

**Forme du certificat que devront délivrer les chimistes.**

*A Monsieur*

Je soussigné, chimiste public du certifie que j'ai reçu le de M. un échantillon de à analyser, et que le résultat de l'analyse démontre que ce produit est naturel *ou* que ce produit contient tant pour cent de substances étrangères comme suit :

OBSERVATIONS

*Signature.*

A le 18

---

## La loi allemande

CONCERNANT LE COMMERCE DES DENRÉES ALIMENTAIRES, DES ÉPICES ET DES OBJETS DE CONSOMMATION

Nous, Guillaume, par la grâce de Dieu, empereur allemand, roi de Prusse, etc.

Ordonnons au nom de l'empire, après assentiment du Bundesrath et du Reichstag, ce qui suit :

§ 1er.

Le trafic des denrées alimentaires et des objets de consommation, ainsi que des jouets, tapisseries, couleurs, de la vaisselle, de la gobeletterie, de la batterie de cuisine et du pétrole est soumis à une surveillance, dans la mesure de cette loi.

§ 2.

Les employés de la police sont autorisés à pénétrer dans les locaux où se vendent les objets désignés au paragraphe 1er, pendant les heures ordinaires des affaires ou pendant que les locaux sont ouverts au commerce.

Ils sont autorisés à prendre, à leur choix, en vue de la vérification, et en remettant un reçu, des échantillons des objets de l'espèce désignée au paragraphe 1er, lorsque ces objets se trouvent dans les locaux susdits, lorsqu'ils sont vendus ou mis en vente dans les endroits publics, les places, les rues ou offerts par des marchands ambulants. Sur demande, une partie de l'échantillon, officiellement fermée ou cachetée, sera abandonnée au propriétaire. Une indemnité s'élevant au prix d'achat ordinaire sera accordée pour l'échantillon qui aura été prélevé sur la marchandise.

§ 3.

Les employés de la police sont autorisés à pratiquer pendant les heures indiquées au paragraphe 2, chez les personnes qui ont été condamnées à la prison, par application des paragraphes 10, 12, 13 de la présente loi, l'inspection des locaux qui servent à la vente, à la conservation ou à la production des objets susdits destinés à être vendus.

Cette autorisation commence aussitôt que le jugement rendu entre en vigueur, et elle s'éteint dans un délai de trois ans à partir du jour où l'emprisonnement a été accompli, prescrit ou remis.

§ 4.

La participation des autorités et des employés aux mesures désignées paragraphes 2 et 3 est réglée par les dispositions spéciales de droit local.

Les dispositions de droit local qui donnent à la police des pouvoirs plus étendus que ceux désignés aux paragraphes 2 et 3 demeurent intactes.

§ 5.

Peuvent être promulguées, pour l'empire, par ordonnance impériale, avec adhésion du Bundesrath, en vue de la protection de la santé, des prescriptions qui interdisent :

1° De produire, conserver et empaqueter, selon des procédés déterminés, certaines substances alimentaires et certains objets de consommation destinés à la vente ;

2° De vendre et mettre en vente, par profession, des objets d'alimentation et de consommation d'une nature déterminée ou dans un état ne répondant pas à leur véritable nature ;

3° De vendre et de mettre en vente, pour être abattus, des animaux affectés de maladies déterminées, ainsi que de vendre et mettre en vente de la viande d'animaux qui étaient atteints de maladies déterminées ;

4° D'employer des matières et couleurs déterminées pour produire des objets d'habillement, des jouets, des tapisseries, de la vaisselle, de la gobeletterie et des ustensiles de cuisine, ainsi que de vendre et mettre en vente, par profession, des objets contrairement à cette défense.

5° De vendre et mettre en vente, par profession, du pétrole d'une nature déterminée.

§ 6.

6° Il peut être interdit ou limité, pour l'empire, par ordonnance impériale, avec adhésion du Bundesrath, de, par profession, fabriquer, vendre et mettre en vente des objets destinés à falsifier des objets d'alimentation ou de consommation.

§ 7.

Les ordonnances impériales édictées en vertu des paragraphes 5, 6, doivent être présentées immédiatement au Reichstag dès qu'il est réuni ; dans le cas contraire, à sa plus proche réunion. Elles doivent être mises hors de vigueur, dès que le Reichstag le demande.

§ 8.

Celui qui contreviendra aux ordonnances édictées en vertu des paragraphes 5, 6, sera puni d'une amende pouvant s'élever jusqu'à 150 marcs ou de la prison.

Les prescriptions de droit local ne doivent pas menacer de peines plus graves.

§ 9.

Celui qui, contrairement aux prescriptions des paragraphes 2, 3, 4, refusera l'entrée dans les locaux, la prise d'un échantillon ou l'inspection, sera puni d'une amende variant de 50 à 150 marcs ou de l'emprisonnement.

§ 10.

Sera puni d'un emprisonnement pouvant durer jusqu'à six mois et d'une amende pouvant s'élever jusqu'à 1500 marcs ou de l'une de ces peines:

1° Celui qui, pour tromper dans le commerce ou le trafic, imite ou falsifie des objets d'alimentation ou de consommation;

2° Celui qui vend sciemment des objets d'alimentation ou de consommation corrompus, ou adultérés ou falsifiés, en célant cette circonstance, ou en les mettant en vente sous une dénomination propre à tromper.

§ 11.

Si l'acte spécifié dans le paragraphe 10, n° 2, a été commis par négligence, il peut être puni d'une amende susceptible d'être élevée jusqu'à 150 marcs, ou de la prison.

§ 12.

Sera puni de la prison et, en outre, pourra être privé de ses droits civils honorifiques:

1° Celui qui, à dessein, aura préparé des objets destinés à servir à autrui d'objets d'alimentation ou de consommation, de telle sorte que leur absorption puisse nuire à la santé humaine; de même celui qui, sciemment, aura vendu, mis en vente ou en circulation, sous le nom d'objets d'alimentation ou de consommation, des substances dont l'absorption peut léser la santé humaine;

2° Celui qui, à dessein, aura préparé des vêtements, des jouets, des tapisseries, de la vaisselle, de la gobeletterie, ou de la batterie de cuisine, ou du pétrole, de telle sorte que l'emploi, effectué par destination ou possible à prévoir, de ces objets, puisse compromettre la santé humaine; de même celui qui, sciemment, aura préparé, mis en vente ou en circulation de tels objets.

La tentative est punissable.

Lorsque la contravention aura déterminé une grave lésion corporelle ou la mort d'un homme, l'emprisonnement correctionnel pourra être porté jusqu'à cinq années.

§ 13.

Si, dans les cas visés par le paragraphe 12, la consommation ou l'usage de l'objet était propre à détruire la santé humaine et si cette propriété était connue des contrevenants, l'emprisonnement correctionnel pourra monter jusqu'à dix années, et lorsque la contravention aura occasionné mort d'homme, l'emprisonnement correctionnel ne durera pas moins de dix ans et pourra être perpétuel.

A la peine pourra s'ajouter la surveillance de la police.

§ 14.

Lorsque l'une des contraventions mentionnées aux paragraphes 12, 13, aura été commise par négligence, la personne incriminée pourra être condamnée à une amende montant jusqu'à 1000 marcs, ou à un emprisonnement dont la durée pourra se prolonger jusqu'à six mois; lorsque l'acte incriminé aura porté préjudice à la santé d'un homme, l'emprisonnement pourra être d'une année; lorsque cet acte aura causé la mort d'un homme, la durée de l'emprisonnement pourra varier d'un mois à trois ans.

§ 15.

Dans les cas des paragraphes 12, 13, 14, à la condamnation s'ajoutera la confiscation des objets qui auront été produits, vendus, mis en vente ou en circulation, sans qu'il soit distingué si ces objets appartiennent ou non au condamné; dans les cas des paragraphes 8, 10, 11, il pourra y avoir confiscation.

Lorsque, dans les cas visés aux paragraphes 12, 13, 14, la poursuite ou la condamnation d'une personne déterminée ne pourra pas être effectuée, la confiscation pourra être prononcée d'elle-même.

§ 16.

Dans le jugement ou le commandement de condamnation, il pourra être ordonné que la condamnation soit publiée aux frais du coupable.

A la demande de l'accusé déclaré innocent, le Tribunal peut ordonner la publication officielle de l'innocence; la caisse d'État supportera les frais, en tant qu'ils n'auront pas été imposés au dénonciateur.

Le mode de publication devra être déterminé dans l'ordonnance.

§ 17.

Lorsque le lieu de l'action possédera un établissement public pour l'examen technique des objets d'alimentation et de consommation, les amendes prononcées en vertu de la présente loi seront, en tant qu'elles appartiendront à l'État, versées à la caisse à laquelle incombent les frais d'entretien de l'établissement.

---

## SUR UN NOUVEAU MODE DE SÉPARATION DU NICKEL ET DU COBALT

Par M. Ph. Dirvell.

Ce procédé est fondé sur les faits suivants :

I. Si l'on ajoute, à la solution aqueuse du nitrate ou du sulfate de cobalt, un excès d'une solution saturée à froid de sel de phosphore, mélangée à une solution de bicarbonate d'ammoniaque n'exhalant plus aucune odeur ammoniacale, il se forme dans la liqueur un précipité bleuâtre. Lorsqu'on chauffe lentement le mélange, l'équivalent d'acide carbonique en excès s'échappe d'abord; puis, en faisant bouillir quelques secondes, on sent une odeur ammoniacale bien marquée. A ce moment, on cesse de chauffer et on ajoute à la liqueur de 2 à 3 centimètres cubes d'ammoniaque. Le précipité se redissout en grande partie, et l'on n'a plus qu'à chauffer doucement jusqu'à 100 degrés pour obtenir un précipité d'un beau pourpre tirant sur le violet, qui se dépose très-rapidement. L'analyse assigne à ce précipité la formule :

$$AzH^4O, 2CoO, PhO^5 + 2HO$$

Il ne perd pas d'ammoniaque à 110 degrés et se transforme facilement, au rouge, en pyrophosphate $2CoO, PhO^5$.

II. Une solution des sels correspondants de nickel, traitée de la même manière, ne donne qu'une liqueur d'un bleu pur, qui ne se trouble pas par la chaleur. Ce n'est qu'après une fort longue ébullition et l'expulsion complète de l'ammoniaque qu'il se produit un précipité vert de phosphate ammoniaco-nickeleux qui peut, du reste, se redissoudre dans l'ammoniaque, mais d'autant plus facilement que l'ébullition a été moins longue. Une solution additionnée des réactifs énoncés au paragraphe I et abandonnée à froid ne laisse déposer après le départ de l'ammoniaque et au bout de un à deux jours seulement que très-peu de ce phosphate double à l'état cristallisé.

III. En mélangeant les deux réactifs énoncés plus haut, en excès, avec une solution contenant du cobalt et du nickel, on obtient encore, en opérant de même, le précipité

rouge de phosphate ammoniaco-cobalteux, tandis que la liqueur bleue surnageante contient le nickel en totalité. On peut par ce moyen déceler le cobalt dans le sulfate de nickel du commerce.

Pour cette recherche, on traite la solution aqueuse du sel par le phosphate, le bicarbonate et l'ammoniaque, et l'on abandonne au bain-marie pendant une ou deux heures. Le sulfate de nickel du commerce, préparé aujourd'hui avec la garnierite, contenant de la magnésie en quantité assez notable, on trouve au bout de ce temps un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien légèrement rosé, dans le cas du cobalt. On vérifie par une perle de borax.

Je fais préalablement cette séparation, pour la recherche qualitative des deux métaux, dans des matras d'essayeur, où l'évaporation est lente.

Pour la séparation quantitative, je prépare mes réactifs de la façon suivante : 1° 30 grammes de sel de phosphore sont abandonnés à froid dans 250 grammes d'eau ; 2° 30 grammes de carbonate d'ammoniaque effleuri, tombé en poussière, sont dissous dans autant d'eau, et la solution saturée d'acide carbonique jusqu'à absence d'odeur ammoniacale. On peut aussi employer le bicarbonate du commerce, qu'on prépare en précipitant par l'alcool une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ordinaire solide, préalablement exposé à l'air.

Après avoir séparé les deux oxydes par les procédés usités et les avoir réduits par l'hydrogène, on les pèse. On les dissout ensuite dans l'acide nitrique et l'on évapore à sec au bain-marie la solution acide. On reprend le résidu par 50 centimètres cubes d'eau environ, et l'on y ajoute une quantité de sel de phosphore égale à 30 fois le poids des deux métaux, et préalablement additionnée d'un volume de bicarbonate d'ammoniaque égal au volume que ce poids de phosphate occupe. On opère ensuite comme il a été indiqué au § 1, en ayant soin d'agiter souvent la fiole qui contient la liqueur, surtout après l'addition de l'ammoniaque. Au bout de quinze à vingt minutes, le précipité cristallin de phosphate ammoniaco-cobalteux est formé. Il se dépose immédiatement au fond de la fiole que l'on peut chauffer soit au bain-marie, soit sur une toile métallique à une chaleur très-légèrement supérieure à 100 degrés.

Si, par inadvertance, une ébullition par trop prolongée avait déterminé l'évaporation de la liqueur bleue contenant le nickel sur les parois du vase, et par suite la précipitation d'un peu de nickel, on le constate facilement par la couleur du précipité de cobalt, qui est plus pâle. On peut, du reste, le comparer avec du phosphate ammoniaco-cobalteux humide, que l'on conserve dans un flacon comme témoin. Dans ce cas, on décante la liqueur bleue éclaircie, on dissout le précipité rouge dans la quantité strictement nécessaire d'acide phosphorique étendu (il est même préférable de laisser un peu de précipité indissous), puis on continue l'opération avec le bicarbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque.

Cette reprise est surtout bonne à employer dans le cas où le précipité de phosphate double adhère en petite quantité aux parois du vase où l'on opère, car, dans ce cas, qui se produit surtout lorsqu'il y a très-peu de cobalt à précipiter, on détache difficilement cette petite quantité de matière au moyen d'un pinceau.

Dans tous les cas, le précipité est lavé à l'eau froide, pesé sur un filtre taré à 100 degrés ou calciné ; 100 parties du précipité calciné contiennent 40.4 de cobalt. Quant à la liqueur bleue séparée par filtration, l'hydrogène sulfuré en précipite complétement le nickel. Le précipité produit, calciné dans un creuset avec du soufre, est pesé à l'état de sulfure.

Ce procédé est excessivement rapide, car la séparation n'exige qu'une ou deux heures au plus.

Mon maître, M. Pisani, dans le laboratoire duquel j'ai fait ce travail, a eu la bienveillance de le soumettre à quelques essais analytiques, et il s'est aperçu que l'on pouvait remplacer le bicarbonate par l'acétate d'ammoniaque. Ce dernier se prépare simplement en saturant de l'acide acétique à 8 degrés par l'ammoniaque. On n'ajoute que 2 centimètres cubes de cet acétate pour 0gr.050 de cobalt et 5 centimètres cubes de la solution du sel microcosmique préparé comme il a été dit. Pour apprécier les diverses quantités de

cobalt contenues dans des solutions contenant les deux métaux, on se base sur ce que : une solution rose contient un excès de cobalt par rapport au nickel; une solution brune, $^1/_2$ partie de cobalt pour $^1/_2$ de nickel ; une liqueur vert sale, 1 de cobalt pour 3 de nickel; enfin, une solution verte, 1 de cobalt pour 4 de nickel et au-dessus. Dans le premier cas, on ajoute l'acétate et le phosphate comme si tout était cobalt; dans le dernier, comme si la liqueur n'en contenait que le quart. Après avoir chauffé quelques instants au bain-marie le mélange des métaux, phosphate et acétate, on reprend par un peu d'ammoniaque et l'on reporte au bain-marie. Au bout d'un quart d'heure, le cobalt est précipité. Dans le cas où le précipité n'a pas la teinte voulue, on fait la reprise indiquée plus haut.

Je joins à ce travail quelques résultats choisis parmi ceux qui m'ont été donnés par l'analyse. Comme on le verra, on a varié le plus possible les quantités de nickel par rapport au cobalt. Je les fait précéder de ceux que M. Pisani a obtenus dans des dosages faits en remplaçant le bicarbonate d'ammoniaque par l'acétate.

| | Métaux introduits. | Acétate d'ammoniaque. | Sel de phosphore. |
|---|---|---|---|
| 1° | Co = 0gr.010, Ni = 0gr.200 | 2 centimètres cubes. | 4 centimètres cubes. |
| | Cobalt obtenu = 0gr.0135 | | |
| 2° | Co = 0gr.100, Ni = 0gr.100 | 5 — | 8 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.098 | | |
| 3° | Co = 0gr.050, Ni = 0gr.200 | 3 — | 5 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.047 | | |
| 4° | Co = 0gr.050, Ni = 0gr.300 | 4 — | 8 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.049 | | |
| 5° | Co = 0gr.100, Ni = 0gr.300 | 8 — | 20 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.105 | | |
| 6° | Co = 0gr.050, Ni = 0gr.200 | 8 — | 20 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.052 | | |
| 7° | Co = 0gr.025, Ni = 0gr.300 | 2 — | 4 — |
| | Cobalt obtenu = 0gr.028 | | |

Dans quelques-unes de ces analyses, la proportion d'acétate d'ammoniaque à ajouter a été un peu forcée.

Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus au moyen du bicarbonate d'ammoniaque.

(1) 2 grammes de nitrate de cobalt pur ont été dissous dans 1000 centimètres cubes d'eau. 1 centimètre cube de cette liqueur contenait donc, en assignant au nitrate la formule $CoO.AzO^5 + 6HO$ — 0gr.0045 de cobalt métallique.

(2) 2 grammes de sulfate de nickel — $NiO.SO^3 + 7HO$ donnent, dissous dans autant d'eau, une liqueur contenant 0gr.00445 de nickel métallique par centimètre cube.

Qualitativement, le cobalt est décelé facilement sur une goutte de la liqueur (1); on aperçoit à la loupe, au fond du tube à essai, le précipité rouge si caractéristique; les résultats quantitatifs suivants donnent une idée de la valeur du procédé :

1° On a mélangé 10 centimètres cubes de la solution (1) avec 20 centimètres cubes de la solution (2)............ Ce qui donne, en { Co = 0gr.0405, Ni = 0gr.0890 }

Puis on a ajouté 30 centimètres cubes de sel de phosphore, 30 centimètres cubes de bicarbonate et 2 centimètres cubes d'ammoniaque. Le précipité, filtré sur un filtre taré et séché à 100 degrés, pesait 0gr.266, soit en cobalt 0gr.0408 ; le même précipité, calciné au rouge, a donné 0gr.197 de pyrophosphate de cobalt, $2CoO.PhO^5$, ou, en cobalt, 0gr.0398.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2° | 10$^{cc}$ solution (1)<br>40$^{cc}$ solution (2) | Co = 0$^{gr}$.0405<br>Ni = 0$^{gr}$.1780 | 50$^{cc}$ sel de phosphore<br>50$^{cc}$ bicarbonate<br>2$^{cc}$ ammoniaque | 2CoO.PhO$^5$ obtenu<br>= 0$^{gr}$.210<br>en cobalt = 0.0396 |
| 2° | 5$^{cc}$ solution (1)<br>50$^{cc}$ solution (2) | Co = 0$^{gr}$.0202<br>Ni = 0$^{gr}$.2225 | *Idem.* | 2CoO.PhO$^5$ = 0.109<br>en cobalt = 0.0219 |
| 4° | 2$^{cc}$ solution (1)<br>50$^{cc}$ solution (2) | Co = 0$^{gr}$.0081<br>Ni = 0$^{gr}$.2225 | *Idem.* | 2CoO.PhO$^5$ = 0.045<br>en cobalt = 0.009 |
| 5° | 20$^{cc}$ solution (1) | Co = 0$^{gr}$.0810 | *Idem.* | 2CoO.PhO$^5$ = 0.412<br>en cobalt = 0.083 |

Je répéterai en terminant, pour les personnes qui voudraient vérifier ce mode de séparation, que la magnésie contenue dans le sulfate de nickel augmente le poids du précipité de cobalt, et comme on ne peut purifier ce dernier du phosphate ammoniaco-magnésien, il faut dès l'abord employer du sulfate de nickel pur.

---

# VARIÉTÉS

## L'extraction des parfums par le chlorure de méthyle.

Il y a quelques mois, un industriel s'occupant de l'extraction des parfums, M. Massignon, vint me demander si le chlorure de méthyle, qui jouit de la propriété de dissoudre les corps gras, les résines et les huiles essentielles, ne pourrait pas servir à l'extraction des principes odorants des plantes. Je lui répondis que je pensais la chose possible, et je me mis à sa disposition pour entreprendre des essais.

La première expérience, faite sur des bois odorants, réussit, mais en donnant un produit d'une odeur désagréable, car le chlorure de méthyle industriel employé renfermait des traces d'un produit pyrogéné à odeur très-persistante. Je m'occupai alors de purifier le chlorure, dont l'odeur propre est douce et éthérée, et j'y parvins bientôt en traitant le produit à l'état gazeux par de l'acide sulfurique concentré, qui retient complétement la matière à odeur désagréable. Le chlorure de méthyle liquéfié, après ce traitement, ne laisse aucun résidu odorant par évaporation ; il est apte à dissoudre les parfums et à les abandonner ensuite par évaporation, en leur laissant *toute leur suavité*.

La première expérience fut faite sur des fleurs d'oranger, dans un appareil en verre, et le produit obtenu fut apprécié par plusieurs parfumeurs comme étant de beaucoup supérieur au néroli, obtenu par distillation des fleurs par la vapeur d'eau.

Après ces premiers essais encourageants, on installa un appareil de moyenne dimension, permettant d'établir la valeur industrielle du nouveau traitement, en opérant à la fois sur plusieurs kilogrammes de fleurs et de plantes diverses. Cet appareil, qui fonctionne depuis plusieurs mois avec la plus parfaite régularité, se compose :

1° D'un vase digesteur dans lequel on met les plantes dont on veut extraire le parfum ;

2° D'un réservoir à chlorure de méthyle liquide, préalablement purifié dans l'acide sulfurique ;

3° D'un vase clos dans lequel on reçoit le chlorure chargé des principes enlevés aux plantes et où, à l'aide d'une pompe, on le fait vaporiser ;

4° D'une pompe permettant de faire le vide au-dessus du chlorure à vaporiser et d'en comprimer la vapeur dans un serpentin liquéfacteur refroidi, où le chlorure liquéfié retourne dans le réservoir n° 2. Cette dernière partie de l'appareil n'est autre que la machine frigorifique dont il a été question précédemment (1).

---

(1) Voy. *la Nature*, n° 330 du 27 septembre 1879, p. 261.

Pour procéder à l'extraction des parfums, de celui de la rose, par exemple, on remplit le digesteur avec les fleurs; on ferme l'appareil, puis, à l'aide d'un robinet à cône, que j'ai déjà décrit, on fait arriver le chlorure de méthyle liquide du vase 2, de façon à baigner les fleurs. On laisse deux minutes en digestion, puis on fait passer le liquide chargé de parfum dans le vase 3. On fait alors arriver une nouvelle charge de chlorure de méthyle sur les fleurs, de façon à opérer un épuisement méthodique; on recommence ainsi plusieurs fois, en envoyant toujours le chlorure dans le vase 3, après filtration sur les fleurs. Enfin, on fait le vide dans le digesteur pour enlever le chlorure qui imbibe les matières et on le refoule dans le liquéfacteur; ensuite, on fait passer un jet de vapeur à travers la masse épuisée pour chasser le chlorure retenu par la petite quantité d'eau que renferment les fleurs, et on reçoit le gaz humide dégagé dans un gazomètre, d'où la pompe l'aspire pour le liquéfier après dessiccation.

Le liquide chargé de parfum et renfermé dans le vase 3 est évaporé dans le vide. A cet effet, on fait passer autour de ce vase un courant d'eau à 30 degrés environ, pendant que la pompe aspire le chlorure de méthyle, qui se vaporise alors rapidement. Lorsque le manomètre placé sur l'appareil, et qui indiquait au début une pression de 3 à 4 atmosphères, accuse un vide d'une demi-atmosphère, on met fin à l'opération. En ouvrant le vaporisateur, on trouve le parfum, résidu de la vaporisation du chlorure, mêlé à la matière grasse et cireuse. Ce mélange, traité à froid par l'alcool, abandonne le parfum avec toute la suavité qu'il possédait dans la plante.

En opérant ainsi, on peut non-seulement obtenir les parfums généralement extraits par distillation des plantes au moyen de la vapeur d'eau, mais aussi ceux qui, trop altérables, ne peuvent être obtenus par distillation et ne sont recueillis que par l'enfleurage, c'est-à-dire par dissolution à froid dans la graisse. Tels sont ceux du jasmin et de la violette.

Les échantillons que j'ai présentés à la *Société d'encouragement* permettront de juger de la suavité de ces parfums extraits en quelques instants par le chlorure de méthyle.

Les résultats obtenus avec la plupart des plantes odorantes, soit fleurs, graines, écorces, racines, ont en outre prouvé que l'on obtenait ainsi un rendement beaucoup plus grand que par la méthode ordinaire; ce surplus de rendement, pouvant atteindre jusqu'à 25 pour 100, donne une grande supériorité au procédé.

M. Massignon fait construire, en ce moment, une installation capable de traiter par le chlorure de méthyle 1,000 kilogrammes de fleurs par jour, et il compte la faire fonctionner à Cannes, dans les premiers jours de février prochain. La pompe de compression employée est celle de la machine frigorifique, capable de produire 60 kilogrammes de glace à l'heure.

Cette nouvelle fabrication porte à trois le nombre des applications industrielles du chlorure de méthyle, à savoir:

1° La fabrication des produits méthylés;

2° La production du froid;

3° L'extraction des parfums (1).

CAMILLE VINCENT,
Professeur à l'École centrale
des arts et manufactures.

---

## Animaux nuisibles des cannes à sucre au Brésil.

Les fourmis envahissent et ruinent surtout les plantations de cannes à sucre, comme toutes les autres cultures de l'Amérique du Sud.

Il y a surtout une redoutable espèce, la fourmi *sauva*, qui se creuse au-dessous du niveau du sol d'interminables labyrinthes à plusieurs étages, avec des grottes assez spacieuses en forme de marmites (*panellas*).

La sauva multiplie à l'infini. Si l'on parvient à inonder ses galeries d'eau bouillante, une bonne partie de la population échappe et les pertes sont promptement réparées.

---

(1) D'après une communication faite à la *Société d'encouragement*.

Cependant on obtient au Brésil de véritables succès par une méthode fort originale, qui se répand de plus en plus et qui a été imaginée par M. Capanema, directeur des lignes télégraphiques brésiliennes.

On verse jusqu'au fond de la fourmilière plusieurs litres de sulfure de carbone saturé de soufre. Il se forme un mélange détonant avec l'air des galeries : on y met le feu à l'aide d'une mèche. Une forte explosion se produit et les fourmis sont tuées, soit par la commotion souterraine, soit par le gaz sulfureux résultant de la combustion du sulfure de carbone et du soufre en excès.

Dans cet ingénieux procédé, le sulfure de carbone n'agit donc pas comme toxique, mais comme explosif et aussi comme dissolvant du soufre et producteur d'acide sulfureux.

M. Capanema a vérifié d'ailleurs que le sulfure de carbone versé dans la fourmilière et non enflammé a pour effet d'engourdir les fourmis pendant un certain temps, mais non de les tuer.

Avec leurs puissantes mandibules, les fourmis sauvas découpent prestement dans les feuilles de cannes, de manioc, etc., des disques d'un centimètre de diamètre, qu'elles emportent au fond de leurs demeures. En vingt-quatre heures les végétaux sont complétement dépouillés par une colonie un peu nombreuse. M. Capanema, qui a longuement étudié les sauvas, assure que ces animaux se nourrissent, non pas des feuilles elles-mêmes, mais bien des moisissures spéciales qui se développent sur les feuilles à la chaleur humide de leurs habitations.

Avant la découverte du *formicide Capanema*, pour combattre les invasions de fourmis, les nègres couraient au plus vite chercher dans la forêt des charges de feuillages agréables aux fourmis. Celles-ci les attaquaient aussitôt et respectaient (à peu près) les plantations. Comme application de ce procédé, que pourrions-nous bien offrir au terrible phylloxera pour le décider à quitter la vigne ?

D'autres fourmis, notamment la fourmi blanche de l'Inde et des Antilles, ravagent aussi les champs de cannes, mais elles sont moins redoutables que les sauvas.

Les rats causent aussi de grands dommages sur certains points, en rongeant les cannes par le pied. Toute canne ainsi attaquée fermente et serait très-nuisible à la fabrication.

On détruit les rats, les serpents et autres animaux nuisibles en disposant les coupeurs de cannes en cordon tout autour du champ. Ils vont en se rapprochant du centre et tous les animaux fuyant devant eux, finissent par se réfugier dans le *bouquet* de cannes qu'on réserve au milieu de la pièce. On entoure le bouquet d'un cordon de broussailles sèches auxquelles on met le feu ; tout brûle alors, y compris rats et serpents. Armés de longs bâtons, les nègres exécutent autour du feu une ronde de caractère, avec accompagnement obligé de tambour de basque, tout en frappant les ennemis qui tenteraient d'échapper au bûcher.

Er. Guignet.

(*Journal des fabricants de sucre*).

---

## Nouvelle méthode pour produire un revêtement d'oxyde magnétique à la surface du fer (1).

Par M. George R. Tweedie (2).

Les lecteurs des *Chemical News* se rappelleront qu'au mois de mai dernier je leur ai exposé quelques détails concernant le procédé de M. G. Bower pour la production d'un revêtement d'oxyde magnétique de fer par l'action de l'air chaud.

La continuation des expériences commencées a conduit M. Bower à faire breveter un second procédé d'un intérêt considérable.

Il a été reconnu, pendant que se poursuivaient les expériences avec le procédé à l'air,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, octobre 1879, p. 1088, livr. 454.
(2) *Chemical News*, 16 mai 1879.

que l'oxyde magnétique était formé par l'oxygène de l'air se combinant avec le carbone du fer et produisant de l'acide carbonique qui, en présence du fer chauffé, se dédoublait conformément à la réaction bien connue.

$$4CO^2 + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4CO$$

Ce fait expliquait facilement pourquoi le procédé était inapplicable au fer battu ou à l'air.

M. Bower se décida alors à poursuivre une série d'expériences portant sur ce fait et sur les meilleurs moyens de l'appliquer. Le bioxyde de carbone pur, préparé à la manière ordinaire, fut essayé d'abord. Après une exposition de sept heures environ, au rouge sombre, il se forma un revêtement d'oxyde magnétique, ayant l'aspect de l'argent; le revêtement, toutefois, était cristallisé et un peu brillant, quoique très-dur.

De très-longues et très-fatigantes séries d'expériences furent alors effectuées, avec des mélanges d'acide carbonique et d'air, d'air et d'oxyde de carbone, les trois corps étant exposés ensemble de manière variable.

Voici la méthode qui est adoptée maintenant et qui donne les résultats les plus satisfaisants : Les objets sont tout d'abord chauffés, et soumis pendant un certain laps de temps à l'action des produits de combustion largement mélangés d'air provenant d'un four de construction particulière (dessiné par M. Anthony Bower), brûlant des scories ou du petit coke. De cette manière, un revêtement d'oxyde magnétique s'applique à la surface du fer, mais ce revêtement est souvent couvert d'oxyde rouge $Fe^2O^3$. L'admission de l'air dans le four est alors réglée, au moyen d'appareils convenables, de telle sorte qu'un courant d'acide carbonique passe sur les objets pendant un court laps de temps, et l'oxyde rouge est très-rapidement réduit à l'état d'oxyde magnétique :

$$3Fe^2O^3 + CO = 2Fe^3O^4 + CO^2$$

Fait digne de remarque : tandis que l'oxyde rouge, avant d'être réduit à l'état d'oxyde magnétique, se détache très-facilement du fer, — après la réduction, le $Fe^3O^4$ formé est parfaitement dur et homogène. D'après toutes les apparences, il semblerait qu'une sorte de fusion ait lieu ; cependant il faut se rappeler que la température observée (la chaleur rouge) est trop basse pour favoriser une telle action.

L'oxyde ainsi formé a été essayé à fond ; il résiste parfaitement aux influences oxydantes ordinaires.

---

## Perfectionnements dans la préparation de l'acide sulfurique.

On chauffe du soufre dans l'oxygène, et on dirige les produits de la combustion dans un gazomètre.

On peut opérer directement la combustion dans un excès d'oxygène suffisant pour transformer l'acide sulfureux produit en acide sulfurique. Sinon, on fait arriver ce gaz dans le gazomètre.

L'oxygène peut s'obtenir par la décomposition de l'eau à l'aide d'un courant électrique.

On fait ensuite passer le contenu du gazomètre sur de l'éponge de platine, sur de l'asbeste, ou sur de l'oxyde de chrome, de fer ou de cuivre, substances qui, soit seules, soit combinées ensemble, ont la propriété de transformer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux en anhydride sulfurique. Celui-ci peut être condensé dans un appareil approprié; ou bien on le fait arriver dans de l'acide sulfurique hydraté où il formera l'acide de Nordhausen.

En employant deux gazomètres, dont l'un se remplit pendant que l'autre se vide, on rend l'opération continue.

L'hydrogène mis en liberté par le courant électrique peut être utilisé pour le chauffage; il peut aussi être carburé et transformé en gaz d'éclairage. Procédé de **R. Messel**, à Silvertown. — **Brevet anglais, n° 186, du 15 janvier 1878.**

### Influence des injections de pilocarpine sur la calvitie.

Le docteur G. Schmitz a constaté deux fois (*Berl. Klin. Wochensch.*) la reproduction des cheveux sur la tête de malades chauves auxquels il avait pratiqué des injections sous-cutanées de chlorhydrate de pilocarpine, dans le traitement de maladie des yeux. Chez un vieillard de soixante ans complétement chauve, opéré de cataracte double, il avait fait trois injections dans l'espace de quatorze jours ; la membrane qui restait dans l'ouverture pupillaire disparut comme on le désirait ; mais en même temps la tête se couvrit d'un duvet épais, et bientôt les cheveux grandirent et prirent de la force, si bien qu'au bout de quatre mois il n'existait plus trace de calvitie, et le malade était en possession d'une chevelure épaisse, en partie blanche, en partie noire.

Chez un autre malade, âgé de trente-quatre ans, atteint d'un décollement de la rétine, le sommet de la tête était complétement dépourvu de cheveux dans l'étendue d'une carte à jouer. Dans ce cas encore, deux injections du même médicament amenèrent non-seulement la guérison de l'affection oculaire, mais encore la reproduction des cheveux absents.

Il est regrettable que l'auteur n'ait donné aucun renseignement sur la cause et la nature de la calvitie de ses deux malades. (*Ann. méd.*)

### Nouvelle composition conservatrice et antiseptique.

On sait que la créosote et la naphtaline sont des antiseptiques puissants, mais jusqu'à présent on ne connaissait pas de dissolvant pour ces matières, qui permît de les mélanger avec l'eau. C'est ce qui en empêchait plus d'une application, les solutions pures étant assez coûteuses. M. Jeyes, de Plaiston (Angleterre), a trouvé le moyen d'obtenir des mélanges aqueux de créosote et de naphtaline.

Il les traite ensemble ou séparément par la soude caustique et des matières résineuses, prises dans proportions telles, que la masse totale soit soluble dans l'eau.

Pour 100 kilos de créosote ou de naphtaline, ou de leur mélange, on emploie 100 kilos de résine ordinaire. Le tout est mis dans un vase et chauffé, par la vapeur, jusqu'à la fusion. On ajoute ensuite au mélange 28 litres environ de soude caustique à 30 degrés Baumé.

La masse ainsi préparée et étendue d'eau est susceptible de nombreux usages. C'est à la fois un conservatif, un désinfectant, un insecticide et un antiseptique. On peut s'en servir comme moyen de graissage pour chemins de fer. Pour les usages domestiques, on l'obtient sous forme solide en lui incorporant 25 pour 100 de savon ordinaire. — Brevet anglais, nº 4636, du 7 décembre 1877.

## BIBLIOGRAPHIE

### Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie.

Par M. Berthelot (1).

ANALYSE PAR M. CH. DE MARIGNAC

De tout temps les chimistes, témoins des effets calorifiques qui accompagnent toutes les combinaisons chimiques, ont cherché à déterminer la relation qui existe entre ces deux ordres de faits : l'affinité, considérée comme la cause de toutes les combinaisons, et la chaleur, qui se manifeste au moment où elles se produisent.

Il y a un siècle, Lavoisier se rendait compte de cette relation en admettant que les corps simples ne nous sont connus qu'à l'état d'union avec une certaine quantité de calorique, qui est mise en liberté au moment où ils contractent des combinaisons chimiques ; mais, trop préoccupé de l'étude des phénomènes de combustion, il attribua trop exclusivement à l'oxygène cet état d'union avec le calorique. On dut plus tard l'admettre pour tous les éléments.

(1) Dunod, éditeur, 2 vol. in-8°, Paris, 1879. — Prix : 45 francs.

A la suite des brillantes découvertes de Davy sur les décompositions chimiques produites par le courant de la pile, la théorie électro-chimique proposée par ce savant, soutenue et modifiée par Ampère et par Berzelius, vint faire envisager sous un jour nouveau la relation de la chaleur et de l'affinité. Dans cette théorie, en effet, l'affinité n'est autre chose que l'attraction réciproque des électricités opposées existant, soit à l'état libre, soit à l'état de polarisation, dans les éléments qui tendent à se combiner, et la chaleur observée dans les combinaisons résulte de la neutralisation mutuelle de ces électricités.

Lorsque les chimistes abandonnèrent la théorie électro-chimique, ils durent revenir au système antérieur admettant la préexistence du calorique dans les éléments. Mais, vers la même époque, une importante révolution se produisait dans les sciences physiques ; la chaleur et l'électricité cessaient d'être considérées comme des fluides matériels, plus ou moins étroitement unis aux corps pondérables, pour devenir des modes de mouvement. Les travaux de Mayer, de Colding, de Joule (1842) avaient démontré l'équivalence mécanique de la chaleur. Cette nouvelle doctrine devait naturellement modifier les idées des chimistes sur l'origine de la chaleur et de l'électricité dégagées dans les actions chimiques, et conduire à les envisager comme des manifestations complémentaires l'une de l'autre, d'une perte de force vive moléculaire résultant de l'acte de la combinaison.

Il faudrait une bien grande érudition ou de bien longues recherches bibliographiques pour suivre toutes les phases de ce changement de doctrine et pour faire la part de tous les savants qui y ont contribué. Bornons-nous à citer, entre autres, les Mémoires de M. Henri Sainte-Claire Deville (1860) et les Essais de Babinet (1866) pour calculer les chaleurs dégagées dans les combinaisons par la perte de force vive résultant d'une diminution dans le mouvement de rotation des atomes élémentaires au moment de leur union.

Un chimiste danois, dont les nombreux travaux ont beaucoup contribué aux progrès de la thermochimie, M. Thomsen, a publié en 1853 (1) une série de Mémoires dans lesquels il expose les principes de cette nouvelle science. Sans les déduire explicitement de la théorie mécanique de la chaleur, il énonce les bases de sa théorie dans des termes qui semblent les y rattacher.

Il les fonde sur les deux principes suivants :

1° L'intensité de l'énergie chimique dans un même corps est constante pour une température invariable ;

2° La totalité de la chaleur dégagée dans une action chimique est la mesure de l'énergie chimique mise en jeu dans cette réaction.

L'énergie chimique d'un corps ou, ce qui est identique, sa capacité de développer de la chaleur, constitue ce que M. Thomsen appelle son équivalent thermodynamique.

M. Thomsen a cherché dans la suite à montrer que toutes les lois de la thermochimie, posées plus tard par M. Berthelot, dérivaient du second de ces principes. Il est vrai qu'elles peuvent être considérées comme en étant des conséquences, mais à la condition d'y joindre des restrictions et des conditions que leur énoncé ne renfermait point. La meilleure preuve que l'on puisse en donner, c'est que, quinze ans plus tard (2), lorsque M. Thomsen voulut concilier avec ces principes le mode suivant lequel s'effectue le partage des bases et des acides dans un mélange de sels, il n'y parvint qu'en faisant intervenir une nouvelle force, l'*avidité* appartenant en propre à ces corps et dans laquelle il est difficile de voir autre chose que l'affinité chimique sous une nouvelle forme, indépendante de celle qui est mesurée par la chaleur dégagée dans les combinaisons.

C'est bien à M. Berthelot que revient l'honneur d'avoir posé avec une parfaite précision les principes fondamentaux de la thermochimie et surtout d'avoir montré par de longues et nombreuses séries d'expériences que ces principes suffisent pour rendre compte de toutes les réactions chimiques.

---

(1) *Pogg. Ann.*, LXXXVIII, 349 ; XC, 261.
(2) *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 65. Voy. aussi *Archives*, 1869, XXXVI, 301.

Doué d'un esprit éminemment philosophique, connaissant à fond les mathématiques et les sciences physiques, préparé à des recherches plus étendues par ses nombreux travaux sur la synthèse des composés organiques (1), ce savant était, mieux que tout autre, apte à accomplir la tâche à laquelle il s'est dévoué, savoir, à montrer l'application des principes de la mécanique à la génération des composés organiques et plus généralement à l'ensemble des réactions chimiques.

Il ne suffisait pas pour cela de déterminer les chaleurs dégagées dans les réactions chimiques. Une partie non moins importante des travaux de M. Berthelot a été consacrée à l'étude des conditions sous lesquelles elles se passent, et particulièrement à celle des équilibres chimiques qui se développent entre deux réactions contraires et réciproquement limitées; comme il arrive, soit dans la formation des éthers, soit dans les actions pyrogénées qui président à la synthèse directe des carbures d'hydrogène, soit dans les décompositions et recombinaisons inverses produites par l'électricité, soit dans la dissolution par l'eau des sels formés par les acides faibles, des sels acides ou basiques, des sels doubles, des sels métalliques.

C'est cette étude qui a conduit l'auteur à des conséquences nouvelles et importantes sur une partie de la mécanique chimique, déjà cultivée avec un grand succès par Berthollet au commencement de ce siècle, sous le nom de *Statique chimique*. Il a montré que la conception de Berthollet, tendant à ramener la prévision des phénomènes chimiques à la seule connaissance des conditions physiques de volatilité ou d'insolubilité qui font sortir tel ou tel produit du champ de l'action chimique, n'est fondée que dans le cas où il existe déjà un certain équilibre préalable et qui tend à se reproduire sans cesse. Or, la permanence de cet équilibre et son existence même sont subordonnées à une condition plus générale qui n'avait pas encore été signalée, condition définie par le principe du travail maximum posé par M. Berthelot.

Seize ans ont été consacrés par l'auteur, depuis 1864, à ces diverses recherches. Les résultats en ont été publiés dans de nombreux Mémoires insérés dans les *Annales de chimie et de physique*. M. Berthelot reconnaît d'ailleurs l'aide qu'il a trouvé dans les travaux de ses prédécesseurs, Hess, Graham, Andrews, Regnault, Favre et Silbermann, et dans les séries nombreuses de déterminations numériques des chaleurs dégagées dans les combinaisons, faites parallèlement aux siennes par M. Thomsen, et remarquables, en général, par leur exactitude.

Le sujet n'est sans doute pas épuisé et ne le sera pas de longtemps; mais M. Berthelot estime que le moment est venu pour lui de dégager les lois et les notions générales dont la recherche l'avait entraîné dans cette longue suite d'expériences et de montrer comment les notions récemment acquises sur la théorie de la chaleur permettent de ramener la chimie tout entière, c'est-à-dire la formation et les réactions des substances organiques, aussi bien que celles des substances minérales, aux mêmes principes mécaniques qui régissent déjà les diverses branches de la physique. De là le titre d'*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, donné par l'auteur à l'ouvrage que nous annonçons.

Dans son introduction, M. Berthelot expose d'abord les trois principes fondamentaux de la thermochimie et de la mécanique chimique.

### I. — Principe des travaux moléculaires.

*La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.*

Ce principe fournit la mesure des affinités chimiques.

### II. — Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, autrement dit : Principe de l'état initial et de l'état final.

*Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à*

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, en deux volumes, 1860, chez Mallet-Bachelier. — *La synthèse chimique*, chez Germer-Baillère et Comp., 1876.

*aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi, la chaleur dégagée dans une transformation chimique demeure constante, de même que la somme des poids des éléments.

III. — Principe du travail maximum.

*Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

La prévision des phénomènes chimiques se trouve ramenée, par ce principe, à la notion purement physique et mécanique du travail maximum accompli par les actions moléculaires.

L'énoncé suivant, qui se déduit du précédent, est applicable à une multitude de phénomènes :

*Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère à celle des corps présents dans le système, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.*

Si les deux premiers principes n'avaient pas été formulés jusqu'ici dans des termes aussi précis, on peut dire qu'ils avaient été implicitement admis par les savants qui s'étaient antérieurement occupés de recherches thermochimiques. Mais c'est bien M. Berthelot qui a signalé le premier le principe du travail maximum, base de toute la statique chimique.

On remarquera dans ces énoncés le soin particulier de l'auteur de distinguer, dans le calcul des réactions, la chaleur dégagée par les énergies chimiques proprement dites et celle qui résulte des changements d'état, laquelle dérive plus spécialement des énergies physiques, c'est-à-dire celle qui provient de la liquéfaction des gaz, de la solidification des liquides, des changements de volume et de chaleur spécifique dans les gaz, les liquides et les solides, des changements de tension de vapeur et de fluidité dans les liquides, de la cristallisation et des changements de forme cristalline dans les solides, ainsi que des modifications diverses de l'état amorphe.

Ce n'est, en effet, qu'à la condition que l'on ait tenu compte de toutes ces circonstances et éliminé la part d'influence de toutes ces causes physiques que l'on peut constater que a chaleur dégagée dans une réaction est toujours la mesure exacte des affinités mises en jeu.

Le premier volume du traité de M. Berthelot est spécialement consacré à la *Calorimétrie chimique,* c'est-à-dire à l'étude des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques. C'est l'exposition et la confirmation des deux premiers principes énoncés ci-dessus.

Ces principes, en effet, ne peuvent être démontrés *à priori.* Ils reposent sur l'hypothèse, fort probable en elle-même, que les mouvements moléculaires insensibles développés pendant les actions chimiques, et qui ne peuvent être ni vus ni mesurés, obéissent aux mêmes lois que les mouvements sensibles des machines motrices. L'exactitude de cette hypothèse ne peut être établie que par une longue suite d'expériences et par la conformité constante de leurs résultats avec ceux prévus par la théorie.

Ce premier volume est partagé en trois livres :

Le livre premier développe les règles et les méthodes générales de la calorimétrie chimique. L'auteur passe en revue les diverses réactions, combinaisons des éléments, substitutions, formation des sels tant solides que dissous, etc. Il expose les calculs nécessaires dans chaque cas, les règles à suivre pour tenir compte de toutes les actions physiques qui interviennent dans ces réactions, et montre, par de nombreux exemples, l'accord des expériences avec les principes fondamentaux qu'il a établis.

Un chapitre est consacré aux chaleurs mises en jeu par les réactions qui se passent dans les êtres vivants. Un autre traite de la variation de la chaleur de combinaison avec la température.

Le second livre contient la description des procédés expérimentaux et celle des appareils calorimétriques, soit pour la détermination des chaleurs dégagées dans les réactions chimiques, soit pour celle des chaleurs spécifiques et des chaleurs dues aux changements d'état.

La grande expérience de l'auteur donne un intérêt particulier à cette description des méthodes et des appareils qu'il a employés et dans lesquels il a réussi à réunir la simplicité et l'exactitude, en cherchant à éliminer ou à réduire le plus possible les corrections nécessitées par l'influence des causes extérieures.

Le troisième livre est consacré aux tableaux numériques. Il comprend les nombres obtenus par expérience pour les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pendant les divers changements d'etat, physiques ou chimiques, dont les corps sont susceptibles dans les opérations de nos laboratoires. Il renferme donc, outre les résultats des expériences thermochimiques, toutes les données relatives aux chaleurs spécifiques et aux changements d'état (chaleurs latentes). C'est un résumé très-complet et fort utile des travaux de tous les savants qui se sont occupés de ces questions. On y trouve, d'ailleurs, de très-intéressantes discussions sur les nombreuses questions théoriques soulevées par l'examen de ces résultats. Citons particulièrement celles qui sont relatives aux chaleurs spécifiques.

M. Berthelot établit que la chaleur spécifique est la seule propriété physique par laquelle les gaz simples diffèrent des gaz composés, mais qu'elle suffit pour établir entre ces deux groupes une différence telle qu'il est impossible de supposer qu'aucun des gaz réputés simples actuellement résulte de la réunion de plusieurs autres de nos éléments actuels ou de la condensation de plusieurs équivalents d'un même élément, en admettant, toutefois, que cette combinaison ou cette condensation soit comparable à celle qui donne naissance à des corps composés de l'ordre de ceux que nous connaissons aujourd'hui. En effet, les gaz simples diffèrent de tous les gaz composés formés avec condensation par la constance de leur chaleur spécifique, tandis que pour ces derniers elle s'accroît rapidement avec la température et dépasse notablement, soit à froid, soit à une température élevée, celle des gaz simples. D'un autre côté, ils diffèrent des gaz composés formés sans condensation de leurs éléments, comme l'acide chlorhydrique, l'oxyde de carbone, dont la chaleur spécifique moléculaire (c'est-à-dire correspondant à 4 volumes, d'après le système de notation de l'auteur) est égale à celle des gaz simples et constante comme elle, par le fait que le volume moléculaire correspond toujours à un seul équivalent pour ces gaz composés, tandis qu'il représente 2 ou 4 équivalents pour tous les éléments connus (1).

On lira également avec intérêt, dans le chapitre relatif aux chaleurs spécifiques des corps solides, les observations de l'auteur sur la loi de Dulong et Petit (2) et sur les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques des corps composés et celles de leurs éléments.

Le second volume de l'ouvrage de M. Berthelot est consacré plus spécialement à poser les bases de la mécanique chimique. Le but vers lequel tend l'auteur est le plus élevé que

---

(1) La différence n'existe donc pas tant dans les chaleurs spécifiques elles-mêmes que dans le rapport des volumes moléculaires à ceux des équivalents. A cet égard, l'argumentation de M. Berthelot ne nous semble pas à l'abri de toute objection. Il faudrait, pour qu'elle fût parfaitement fondée, que la détermination des équivalents reposât sur des règles inflexibles. Mais, comme il le reconnaît lui-même (Introduction, p. XXI), « les équivalents ne sont connus qu'à un multiple près ». Il suffirait donc de changer le multiple que l'on a choisi plus ou moins arbitrairement pour un corps, pour que son poids moléculaire cessât de présenter avec son équivalent les rapports admis par l'auteur comme caractéristiques des gaz simples et des gaz composés. Ainsi, on ne voit pas très-bien pourquoi M. Berthelot considère la molécule d'oxyde de carbone ($C^2O^2$ = 4 vol.) comme représentant 1 seul équivalent. Dans les combinaisons de ce gaz avec l'oxygène, le chlore, le soufre, il semble que cette quantité correspond plutôt à 2 équivalents. C. M.

(2) Tout en reconnaissant avec M. Berthelot que la loi de Dulong et Petit, appliquée aux solides, manque de rigueur et ne peut servir d'une manière absolue à la détermination des poids atomiques, nous croyons qu'il exagère un peu la portée des exceptions auxquelles elle est soumise, et qu'il est impossible de n'en pas tenir compte lorsqu'il s'agit d'éléments rapprochés les uns des autres par leurs propriétés physiques, par exemple de métaux dont les points de fusion ne sont pas très-éloignés. C. M.

la science puisse se proposer. Au lieu de se borner à la description individuelle des propriétés, de la fabrication et des transformations des espèces chimiques, elle doit chercher à découvrir les lois de ces transformations, les causes ou les conditions prochaines qui les déterminent. La solution complète de ce problème de mécanique chimique n'est point encore possible et ne le sera probablement pas de longtemps. Il faudrait, en effet, connaître, pour chaque réaction, les masses des particules mises en présence, leurs positions relatives, leurs mouvements propres, la nature exacte et les lois des forces qui s'exercent entre elles. Plusieurs de ces données manquent et, quand on les connaîtrait, il est douteux que les méthodes de calcul permissent de résoudre un problème aussi compliqué.

Mais quelques parties du problème peuvent être abordées. Déjà depuis longtemps, tout ce qui se rapporte aux proportions dans lesquelles les combinaisons doivent s'effectuer est connu par les lois des proportions définies, des proportions multiples et des équivalents. Quant à la prévision des réactions, l'on n'avait jusqu'ici que les lois posées au commencement de ce siècle par Berthollet, qui ne s'appliquaient qu'à certains cas particuliers et rencontraient de fréquentes exceptions. M. Berthelot les remplace par une loi plus générale qui ramène la prévision des actions réciproques entre les corps simples et les corps composés à la détermination des propriétés thermiques des corps réagissants. On peut, en effet, d'après cette nouvelle loi, qui n'est autre que le troisième des principes fondamentaux établis par l'auteur dans son introduction, le principe du travail maximum, prévoir les actions réciproques des composés entre eux et à l'égard des corps simples, d'après la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans la formation de chaque composé.

De là résulte la division de ce volume en deux parties :

La première traite de ce qu'on peut appeler la dynamite chimique; c'est l'étude de la combinaison et de la décomposition, envisagées en elles-mêmes, en définissant le jeu contraire des énergies chimiques et des énergies calorifiques, électriques, lumineuses qui déterminent les phénomènes, de manière à préciser les conditions qui président à l'existence et à la stabilité des combinaisons pour chaque corps séparément.

La seconde partie a pour but l'étude de l'état final qui résulte des actions réciproques entre les corps simples et les corps composés; c'est la statique chimique. C'est là qu'intervient ce principe, aussi simple que général, du travail maximum qui ramène tout à une double connaissance, celle de la chaleur dégagée par les transformations et celle de la stabilité propre de chaque composé.

L'auteur démontre l'existence de ce principe par la discussion des phénomènes généraux de la chimie; puis il en développe l'application aux actions réciproques des principaux groupes de substances : telles que les actions entre les éléments et les composés binaires; les déplacements réciproques des composés binaires et spécialement des hydracides opposés entre eux et à l'eau; les déplacements réciproques des acides entre eux dans les composés salins; enfin les doubles décompositions salines.

On comprend qu'il est impossible de résumer un ouvrage d'une aussi grande portée et d'une aussi vaste étendue. Nous avons cherché seulement à donner une idée des sujets qui y sont traités. D'ailleurs, les théories de M. Berthelot ont été développées par lui depuis seize ans, dans une nombreuse série de Mémoires connus de tous les chimistes. Son traité actuel n'en est pas moins destiné à marquer une époque importante dans les progrès de la chimie et à montrer la nécessité d'une transformation dans ses méthodes. Il ne suffira plus désormais d'indiquer les réactions dont un corps est susceptible comme de simples données de l'expérience, mais il faudra les faire dériver des principes généraux dont elles sont la conséquence.

Sans doute l'édifice de la mécanique chimique dont M. Berthelot a posé les premières assises ne peut être encore considéré comme achevé. Il y a soixante ans que les lois qui régissent les proportions chimiques ont été établies, et cependant les nombres représentant les équivalents sont encore fréquemment soumis à des rectifications. On peut s'attendre à ce qu'il en sera de même pour ceux qui expriment les chaleurs de combinaison ou de transformation des corps, d'autant plus que beaucoup d'entre eux ne peuvent être

déterminés par des expériences directes, mais résultent de calculs compliqués dans lesquels on doit tenir compte d'un grand nombre de réactions.

Il y a, d'ailleurs, plusieurs questions théoriques d'un haut intérêt, dont la solution nous échappe encore entièrement.

Si le dégagement de chaleur qui accompagne la combinaison de deux corps est la conséquence immédiate d'une perte de force vive résultant de l'association de leurs particules et la mesure de ce qu'on a appelé leur affinité mutuelle, quelle en est, au fond, la cause première? Est-ce une force spéciale, comme on l'a cru autrefois? Est-ce une certaine concordance dans les mouvements vibratoires de ces particules?

Les combinaisons qui se font avec dégagement de chaleur sont les seules qui puissent se produire directement; mais elles ne se produisent pas toujours spontanément. Beaucoup d'entre elles doivent être déterminées par une cause extérieure, telle que la chaleur, la lumière, l'électricité, sans que ces agents soient cependant appelés à fournir aux éléments une énergie dont ils possèdent déjà un excès. Comment s'exerce leur mode d'action?

Ces questions et d'autres encore, sans doute, exerceront pendant longtemps la sagacité des chimistes; mais c'est un pas important fait vers leur solution que d'avoir montré que les énergies chimiques et physiques, mises en jeu dans les réactions, obéissent aux lois de la mécanique rationnelle. (*Archives des sciences physiques et naturelles.*)

## PUBLICATIONS NOUVELLES

**Traité complet, théorique et pratique, de la fabrication de la BIÈRE et du MALT**, contenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans les divers pays; par MM. Jules Cartuyvels, professeur à la Faculté des sciences de l'Université de Louvain, etc., et Charles Stammer, docteur ès sciences chimiques, etc.

Ouvrage orné de nombreuses gravures dans le texte. — A Paris, à la librairie polytechnique de J. Baudry, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, et à Bruxelles, chez Decq et Duhent, libraires, rue de la Madeleine, nº 9.

LIBRAIRIE ASSELIN ET COMP., PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

**Traité d'orthophonie.** Voix nouvelle, bégaiement, vices de parole, sons esthétiques, physiognomonie; par M. E. Colombat (de l'Isère), professeur d'orthophonie à l'Institut national des sourds-muets, etc., etc. — 1 vol. in-8°, de 576 pages.

**Le café, la bière et le tabac**. — Étude physiologique et chimique; par M. C. Husson (de Toul). — 1 vol. cartonné in-12, de 206 pages, avec 19 illustrations.

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., 108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

**Histoire de la machine à vapeur**; par M. R.-H. Thurston, professeur de mécanique à l'Institut polytechnique Stevens, à Hoboken, près New-York. — Revue, annotée et augmentée d'une Introduction, par M. J. Hirsch, professeur de machines à vapeur à l'École des ponts et chaussées de Paris. — 2 vol. petit in-8°, avec 140 figures dans le texte et 16 planches tirées à part. — Prix : 12 francs. Cet ouvrage fait partie de la Bibliothèque scientifique internationale.

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

3713 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

**JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES**

**TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER**

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

**459e Livraison.** MARS **Année 1880**

## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1880.

## SOMMAIRE

## SUR LA DÉTERMINATION

# DES CHALEURS SPÉCIFIQUES A VOLUME CONSTANT

## DANS LES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS

Par M. Georges QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

AGRÉGÉ DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

On distingue dans les gaz la chaleur spécifique à pression constante $c$ et la chaleur spécifique à volume constant $c'$ : leur rapport est désigné par :

$$1 + \theta = \frac{c}{c'}$$

Mayer a montré le premier que l'équivalent mécanique de la chaleur dans les gaz était donné par l'équation :

$$E = \frac{H\alpha}{(c - c')\,D}.$$

$\alpha$ étant le coefficient de dilatation du gaz, D son poids en kilogrammes par mètre cube dans les conditions normales, et H la pression en kilogrammes par mètre carré de l'atmosphère normale, $H = 10333$.

Le coefficient de dilatation $\alpha$ varie très-peu d'un gaz à l'autre ; on peut le considérer comme constant ; si donc l'équivalent mécanique de la chaleur est constant, il en faut conclure que $(c - c')D$ est une constante. Si donc on appelle ce produit $(c_1 - c'_1)D_1$ pour l'air, on aura pour un autre gaz :

$$(c - c')D = (c_1 - c'_1)D_1$$

d'où :

$$c' = c - \frac{c_1 - c'_1}{\delta}$$

en désignant par $\delta$ la densité du gaz par rapport à l'air.

Les expériences de Regnault ont fait connaître $c_1 = 0.2377$; si on adopte pour $1 + \theta$ la valeur 1.41 admise par Dulong, $c'_1 = 0.1686$, et notre équation devient :

$$c' = c - \frac{0.0691}{\delta}$$

C'est la formule donnée par M. Clausius (1).

Cette formule repose sur la constance de E, qui est bien loin d'être démontrée ; on trouve, en effet :

| | | |
|---|---|---|
| Pour l'air........................ | $E =$ | 426 |
| — l'oxygène............... | | 425.7 |
| — l'azote................... | | 431.3 |
| — l'hydrogène............. | | 425.3 (2) |

(1) Théorie mécanique de la chaleur, p. 305 de la traduction de F. Folie.

(2) Verdet, t. VII, p. 59.

Mais si l'on peut dire que E est sensiblement le même pour tous les gaz simples et permanents, ceci est complétement inexact pour les gaz composés, on trouve :

| | | |
|---|---|---|
| Pour le protoxyde d'azote... | E = | 332.2 |
| — l'acide carbonique..... | | 350.6 |
| — l'oxyde de carbone.... | | 412.3 |
| — l'éthylène............ | | 368.6 |

On ne peut donc appliquer la formule de Clausius aux composés complexes.

Voici, du reste, pour les différents corps composés dont Regnault a déterminé les chaleurs spécifiques, les valeurs que l'on obtient pour le rapport des deux chaleurs spécifiques en appliquant la formule de Clausius :

| | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|
| Hydrogène | 1.41 | 1.407 |
| Oxygène | 1.41 | 1.415 |
| Azote | 1.40 | 1.41 |
| Chlore | 1.31 | » |
| Brome | 1.29 | » |
| Oxyde de carbone | 1.41 | 1.427 |
| Bioxyde d'azote | 1.40 | » |
| Acide chlorhydrique | 1.42 | » |
| Acide carbonique | 1.26 | 1.338 |
| Protoxyde d'azote | 1.21 | 1.343 |
| Vapeur d'eau | 1.30 | » |
| Acide sulfureux | 1.26 | » |
| Hydrogène sulfuré | 1.32 | » |
| Sulfure de carbone | 1.20 | » |
| Gaz des marais | 1.27 | » |
| Chloroforme | 1.12 | » |
| Éthylène | 1.22 | 1.240 |
| Ammoniaque | 1.30 | » |
| Benzine | 1.07 | » |
| Essence de térébenthine | 1.03 | » |
| Esprit de bois | 1.16 | » |
| Alcool | 1.06 | » |
| Sulfure d'cthyle | 1.06 | » |
| Chlorure d'éthyle | 1.13 | » |
| Bromure d'éthyle | 1.11 | » |
| Liqueur des Hollandais | 1.10 | » |
| Acétone | 1.09 | » |
| Éther acétique | 1.06 | » |
| Chlorure de silicium | 1.10 | » |
| Protochlorure de phosphore | 1.13 | » |
| Chlorure d'arsenic | 1.11 | » |
| Bichlorure de titane | 1.09 | » |
| Bichlorure d'étain | 1.09 | » |

L'inspection de ce tableau suffit pour mettre en suspicion la plupart de ces valeurs, car l'on peut remarquer que le rapport tend invariablement vers l'unité lorsque la molécule se complique. Clausius, dans sa formule, admet implicitement que le travail interne est nul. Cette hypothèse n'est nullement justifiée pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, et conduit ainsi à des différences notables entre les nombres calculés et les nombres que fournit l'observation. Il en est certainement ainsi des composés plus complexes. Dans ces conditions, il devenait indispensable de recourir à une autre méthode pour calculer le rapport des deux chaleurs spécifiques. De la connaissance exacte de ce rapport dépend, en effet, l'appréciation exacte que l'on peut faire de la loi de Wœstynn. C'est ce que nous avons entrepris dans ce Mémoire.

DÉTERMINATION APPROCHÉE DU RAPPORT $(1 + \theta)$ DANS LES CORPS SIMPLES

Nous allons étudier tout d'abord les corps composés les plus simples : ceux dans lesquels on ne sera pas obligé d'admettre l'existence de certains radicaux.

Si $c$ est toujours la chaleur spécifique à pression constante d'un corps simple, et $\gamma$ sa chaleur spécifique à pression constante et à volume égal, $c'$ sa chaleur spécifique à volume constant et à pression variable, $d$ sa densité, P son poids atomique, on a :

$$\frac{\gamma}{d} = c, \qquad \frac{\gamma_1}{d_1} = c_1$$

d'où :

$$\gamma = cd, \qquad \gamma_1 = c_1 d_1$$

Si l'on suppose que la loi de Dulong et Petit s'applique au corps simple dont nous nous occupons, celle-ci donne :

$$Pc' = P\frac{c}{1+\theta} = \text{const.} = \frac{3.409}{1.407} = 14.4 \times 0.1660.$$

Sachant que pour l'hydrogène :

$$P = 1, \quad c = 3.409 \quad \text{et} \quad 1 + \theta = 1.407.$$

on a donc parallèlement :

$$Pc = 14.4 \times 0.1660\,(1+\theta)$$
$$\gamma = cd = 0.1660\,(1+\theta)$$

Pour rappeler les définitions, $Pc'$ est la chaleur atomique vraie, $Pc$ la chaleur atomique observée. On voit que $\gamma$ et $Pc$ diffèrent d'une quantité constante 14.4, ainsi que $\frac{\gamma}{1+\theta}$ et $Pc'$ ; aussi pourrons-nous regarder $\gamma$ comme représentant la chaleur atomique observée et $\frac{\gamma}{1+\theta}$ la chaleur atomique vraie. Il sera toujours sous-entendu que c'est au facteur constant près 14.4. D'après cela, nous voyons que la loi de Dulong suppose que, pour tous les corps simples, la chaleur atomique vraie est constante et égale à 0.1660. En réalité, ceci ne peut être regardé que comme une loi limite, car le tableau de la page 9 nous donne pour $\frac{\gamma}{1+\theta}$ :

O...0.1698, H...0.1676 Az (air)...0.1677

Aussi, dans ce qui va suivre, aurons-nous soin de prendre la chaleur atomique vraie que nous donne l'expérience et non celle 0.1660 qui résulte de la loi de Dulong.

---

DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LES CORPS COMPOSÉS

Supposons un corps composé formé par l'union d'un certain nombre de corps simples ; si l'on admet que la chaleur spécifique observée à volume égal $\Gamma$ du composé se rapproche sensiblement de la chaleur spécifique des composants $\gamma, \gamma_1 \ldots$, et que l'on ait d'une façon très-approchée :

$$\Gamma = \gamma + \gamma_1 + \ldots$$

on aura *à fortiori* et rigoureusement :

$$\frac{\Gamma}{1+\Theta} = \frac{\gamma}{1+\theta} + \frac{\gamma_1}{1+\theta_1} + \ldots$$

Si la combinaison se fait avec perte d'un certain nombre de chaleurs atomiques et que l'on ait très-approximativement :

$$\Gamma = \gamma + \gamma_1 + \ldots - m\varepsilon,$$

$\varepsilon$ étant une quantité voisine de 0.2359 (hydrogène) et $m$ une quantité entière ou fractionnaire, on aura rigoureusement :

$$\frac{\Gamma}{1+\Theta} = \frac{\gamma}{1+\theta} + \frac{\gamma_1}{1+\theta_1} + \ldots - m.0.1660.$$

On aura donc, en général :

$$1 + \Theta = \frac{\Gamma}{\frac{\gamma}{1+\theta} + \frac{\gamma_1}{1+\theta_1} + \ldots - m.0.1660}$$

Nous supposerons d'abord que la combinaison s'effectue sans perte de chaleur atomique. Dans ce cas, $m = 0$.

Nous aurons soin de toujours placer à la gauche des éléments la chaleur atomique vraie, et à la droite la chaleur atomique observée.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LE PROTOXYDE D'AZOTE

La synthèse du protoxyde d'azote donne la formule $Az^2O$. Nous aurons donc :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.1677... (air) ... | Az... | 0.2370 | 1 vol. | |
| 0.1677............ | Az... | 0.2370 | » | |
| 0.1698............ | O.... | 0.2405 | » | Trouvé. |
| 0.5052 | | 0.7145 | 2 vol. | 0.6894 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{0.6894}{0.5052} = 1.364\ldots\ldots \quad \underset{\text{Trouvé.}}{1.343} \quad \underset{\text{(Clausius)}}{1.214}$$

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LE BIOXYDE D'AZOTE

La synthèse du bioxyde d'azote donne la formule Az O ; on aura donc :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.1677... (air) ... | Az.... | 0.2370 | 1 vol. | |
| 0.1698............ | O..... | 0.2405 | » | Trouvé. |
| 0.3375 | | 0.4775 | 2 vol. | 0.4812 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{0.4812}{0.3375} = 1.425 \quad \underset{\text{Trouvé.}}{?} \quad \underset{\text{(Clausius.)}}{1.402}$$

L'exemple précédent suffit pour montrer que le nombre 1.425 doit être plus rapproché que celui de Clausius du nombre que fournirait l'expérience.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LA VAPEUR DE CARBONE

Les exemples précédents suffisent à nous démontrer l'exactitude de la formule que nous avons donnée, qui nous permettra incessamment de déterminer les éléments du carbone à l'aide de l'oxyde de carbone. En effet, l'expérience donne pour l'oxyde de carbone :

$$\Gamma = 0.4740, \qquad 1 + \Theta = 1.427.$$

Nous aurons donc pour la chaleur atomique vraie du carbone :

$$\underbrace{x}_{\text{Carbone.}} + \underbrace{0.1698}_{\text{Oxygène.}} = \frac{0.4740}{1.427} = 0.3322$$

d'où :

$$x = 0.1624$$

La chaleur atomique à volume égal sera la différence entre celle de l'oxyde de carbone et celle de l'oxygène, savoir :

$$0.4740 - 0.2405 = 0.2335$$

on aura, pour la vapeur de carbone :

$$1 + \theta = \frac{0.2335}{0.1624} = 1.429$$

On voit que la vapeur de carbone se rapproche complétement de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, c'est-à-dire des gaz parfaits. On peut justifier l'exactitude de ces nombres en montrant que l'on retrouve exactement la constante de Dulong. La loi de Dulong et Petit donne, P étant le poids atomique, $c$ la chaleur spécifique à pression constante :

(3) $$\frac{Pc}{1 + \theta} = \text{const} = \frac{3.409}{1.407} = 2.4$$

Sachant que 3.409 est la chaleur spécifique de l'hydrogène dont le poids atomique est pris égal à 1, et que, pour l'hydrogène $1 + \theta = 1.407$, si l'on substitue dans cette formule à P le poids atomique du carbone 12, à $c$ sa valeur, $\frac{0.2335}{0.8316}$ sachant que 0.8316 est la densité de la vapeur du carbone par rapport à l'air, il viendra :

$$\frac{12 \times 0.2335}{0.8316 \times 1.429} = 2.3 \text{ au lieu de } 2.4.$$

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ACIDE CARBONIQUE

Connaissant les éléments du carbone, nous pouvons maintenant nous en servir pour vérifier la valeur de $1 + \theta$ dans l'acide carbonique. La synthèse donne $CO^2$ :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.1624 | C.... | 0.2335 | | |
| 0.1698 | O.... | 0.2405 | | |
| 0.1698 | O.... | 0.2405 | | Trouvé. |
| 0.5020 | | 0.7145 | 2 vol. | 0.6614 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{0.6614}{0.5020} = 1.314 \ldots\ldots \quad \text{Trouvé. } 1.338 \quad \text{(Clausius.) } 1.264$$

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LE CHLORE

Si l'expérience avait fait connaître $1 + \theta$ pour l'acide chlorhydrique, nous aurions suivi la même marche pour le chlore que pour le carbone. Nous en sommes donc réduit ici à admettre que la loi de Dulong s'applique au chlore, à déterminer ainsi $1 + \theta$, puis à vérifier ultérieurement que les constantes du chlore introduites dans l'acide chlorhydrique conduisent pour celui-ci à une valeur de $1 + \theta$ très-rapprochée de celle que Clausius a calculée. On aura donc, sachant que pour le chlore $P = 35.5$, $c = 0.1210$ :

$$1 + \theta = \frac{35.5 \times 0.1210}{2.4} = 1.789$$

Nous pouvons vérifier l'exactitude de ce nombre en faisant la remarque suivante. Le chlore, ainsi que le brome, se conduit comme l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le carbone, c'est-à-dire comme des corps simples. Donc il doit avoir une chaleur atomique vraie qui

se rapproche de celles des corps précédents. Ceux-ci ont les chaleurs atomiques vraies suivantes :

$$O\ldots\ 0.1698\ldots,\quad H\ldots\ 0.1676\ldots,\quad Az\ldots\ 0.1677\ldots,\quad C = 0.1624$$

dont la moyenne est 0.1669. Si nous admettons ce nombre pour le chlore, dont la chaleur atomique observée est 0.2962, nous aurons :

$$\frac{0.2962}{0.1669} = 1.774$$

nombre qui se rapproche beaucoup de celui calculé dans l'hypothèse où la loi de Dulong s'étendrait au chlore. En adoptant le premier chiffre, nous aurons pour la chaleur atomique vraie du chlore : 0.1655.

### DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

La synthèse de cet acide donne H.Cl :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1676............ | H.... | 0.2359 | Trouvé. |
| 0.1655............ | Cl.... | 0.2962 | |
| 0.3331 | | 0.5321 | 0.4666 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{0.4666}{0.3331} = 1.401 \qquad \text{Trouvé. } ? \qquad \text{(Clausius.) } 1.420$$

### DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS LE BROME

Nous suivrons la même marche que pour le chlore. Pour le brome, on a :

$$P = 80, \qquad c = 0.0555$$

d'où :

$$1 + \theta = \frac{80 \times 0.0555}{2.4} = 1.850$$

La chaleur atomique observée étant 0.3040, on aura pour la chaleur atomique vraie :

$$\frac{0.3040}{1.850} = 0.1643$$

nombre qui rapproche le brome du chlore, des corps simples en un mot.

### DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS L'ACIDE SULFUREUX

La synthèse de l'acide sulfureux donne $SO^2$, et tout le rapproche de l'acide carbonique. La chaleur spécifique à volume égal de l'acide sulfureux est 0.6828, tandis que celle de l'acide carbonique est 0.6614. D'après cela, puisque dans l'acide carbonique en substituant à 1 atome de carbone 1 atome de soufre, on ne modifie que très-peu la chaleur spécifique du composé ; on doit en conclure que le soufre qui entre dans l'acide sulfureux a *une chaleur atomique voisine de celle du carbone*. C'est tout ce que nous voulons faire remarquer pour le moment. D'après cela, la valeur de 1 + θ sera sensiblement égale à celle de l'acide carbonique ; c'est la seule chose que nous puissions en conclure, n'ayant pas actuellement les éléments pour calculer exactement cette valeur.

## Seconde méthode.

Nous n'avons pu, avec la première méthode que nous venons d'indiquer, calculer la valeur de 1 + θ dans le cas de l'acide sulfureux, parce que nous ne connaissions pas la

chaleur atomique du soufre. Il importe d'indiquer un second procédé, purement empirique, mais qui n'en est pas moins important.

Jetons les yeux sur le tableau suivant :

| | Chaleur spécifique à volume égal. $\gamma$ | | | | Facteur $m$ | Rapport $(1+\theta)$ | $\frac{\gamma}{1+\theta}$ | | | | Facteur $m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Air | 0.2374 | | | | » | 1.421 | 0.1677 | | | | » |
| Oxygène | 0.2405 | = | 0.2405 | × | 1 | 1.415 | 0.1698 | = | 0.1698 | × | 1 |
| Azote | 0.2370 | = | 0.2370 | | 1 | » | » | | » | | » |
| Hydrogène | 0.2359 | = | 0.2359 | | 1 | 1.407 | 0.1676 | = | 0.1676 | | 1 |
| Protoxyde d'azote | 0.3447 | = | 0.2298 | | $\frac{3}{2}$ | 1.343 | 0.2566 | = | 0.1711 | | $\frac{3}{2}$ |
| Bioxyde d'azote | 0.2406 | = | 0.2406 | | 1 | » | » | | » | | » |
| Oxyde de carbone | 0.2370 | = | 0.2370 | | 1 | 1.427 | 0.1661 | = | 0.1661 | | 1 |
| Acide carbonique | 0.3307 | = | 0.2202 | | $\frac{3}{2}$ | 1.338 | 0.2467 | = | 0.1645 | | $\frac{3}{2}$ |
| Acide sulfureux | 0.3414 | = | 0.2276 | | $\frac{3}{2}$ | » | » | | » | | » |
| Acide chlorhydrique | 0.2333 | = | 0.2333 | | 1 | » | » | | » | | » |
| Gaz de marais | 0.3277 | = | 0.2184 | | $\frac{3}{2}$ | » | » | | » | | » |
| Éthylène | 0.4106 | = | 0.2053 | | 2 | 1.240 | 0.3306 | = | 0.1653 | | 2 |

Nous pourrons remarquer que les chaleurs spécifiques à volume égal et à pression constante (1 volume) sont des multiples simples : $m = 1, \frac{3}{2}, 2$ de facteurs qui ne varient que de 0.2053 à 0.2405. Quant aux chaleurs spécifiques à volume égal et à pression variable, les vraies chaleurs spécifiques $\frac{\gamma}{1+\theta}$ on peut remarquer qu'elles se décomposent encore en deux facteurs : l'un étant le même multiple simple que précédemment, l'autre une quantité qui est cette fois sensiblement constante, car sa plus grande variation est de 0.1711 à 0.1645. La valeur moyenne de cette quantité est 0.1660.

L'examen des deux dernières colonnes nous montre, comme on le voit clairement, que le rapport $\frac{\gamma}{1+\theta}$ pour un corps simple ou composé peut être considéré comme égal à un multiple simple d'un nombre sensiblement constant 0.1660.

Nous avons donc la relation :

(1) $$\frac{\gamma}{1+\theta} = m . 0.1660$$

d'où :

(2) $$2\gamma = 2m(1+\theta) \quad 0.1660$$

Relation dans laquelle $2\,m$ doit être un entier au moins égal à 2, et $1+\theta$ une quantité comprise entre 1 et 2.

Pour le mercure, on a obtenu 1.6.

$\gamma$ étant donné par les expériences de Regnault, il suffira donc de diviser $2\,\gamma$ par 0.1660, pour obtenir le produit $2m(1+\theta)$. Or, d'après la condition prise pour $2\,m$ et $1+\theta$, il est facile d'obtenir sûrement ces deux valeurs dans les composés suivants :

| | $2\,m\,(1+\theta)$. | $2\,m$. | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| Hydrogène | 2.828 | 2 | 1.414 | 1.407 |
| Oxygène | 2.897 | 2 | 1.449 | 1.415 |
| Azote | 2.855 | 2 | 1.427 | 1.421 (air.) |
| Protoxyde d'azote | 4.153 | 3 | 1.384 | 1.343 |
| Bioxyde d'azote | 2.899 | 2 | 1.449 | » |
| Oxyde de carbone | 2.855 | 2 | 1.427 | 1.427 |
| Acide carbonique | 3.984 | 3 ou 2 | 1.328 ou 1.992 | 1.338 |
| — sulfureux | 4.113 | 3 ou 4 | 1.371 ou 1.028 | » |
| — chlorhydrique | 2.810 | 2 | 1.405 | » |
| Gaz des marais | 3.948 | 3 ou 2 | 1.316 ou 1.974 | » |
| Éthylène | 4.947 | 4 ou 3 | 1.237 ou 1.649 | 1.240 |

On voit avec quelle rigueur nous obtenons encore les valeurs de $1+\theta$ par cette nouvelle méthode, qui, non-seulement n'exige pas la connaissance de la constitution des corps, mais encore peut nous l'apprendre. En effet, $d$ étant la densité, $c$ la chaleur spécifique à pression constante d'un composé, la première relation (1) deviendra, en remplaçant $\gamma$ par sa valeur $cd$ :

$$\frac{cd}{1+\theta} = m.0.1660$$

Pour l'hydrogène, on aurait :

$$\frac{c'd'}{1+\theta'} = 1.0.1660$$

d'où, en prenant les rapports et faisant $d' = 2$, ce qui donne $d = \mathrm{P}$ poids moléculaire :

$$\text{(F)} \qquad \mathrm{P} = 2m \cdot \frac{1+\theta}{1.407} \cdot \frac{3.409}{c}$$

Cette formule ne serait autre chose que la formule de Wœstynn, si $2m$ représentait le nombre des atomes d'un composé. Elle nous permettra donc d'apprécier une fois pour toutes la formule de Wœstynn. Et d'abord la formule (F) ne peut nous donner le poids moléculaire que d'une manière très-approximative, il est vrai, mais qui n'est pas rigoureusement exacte. Nous avons admis, en effet, que, pour tous les corps, 0.1660 était le même, ce qui n'est pas en réalité. Puisque, pour l'hydrogène, cette quantité devient 0.1676; pour l'oxygène, 0.1698, etc..... On s'en rend compte immédiatement par le tableau suivant, où $1+\theta$ a été donné par l'expérience :

| | $c$ | $1+\theta$ | $m$ | Demi-poids moléculaire calculé. | Demi-poids moléculaire théorique. |
|---|---|---|---|---|---|
| Hydrogène .......... | 3.4090 | 1.407 | 1 | 1 | 1 |
| Acide carbonique.... | 0.2163 | 1.338 | $\frac{3}{2}$ | 22.38 | 22 |
| Oxyde de carbone ... | 0.2450 | 1.427 | 1 | 14.1 | 14 |
| Oxygène ............ | 0.2175 | 1.415 | 1 | 15.8 | 16 |
| Éthylène ........... | 0.4040 | 1.240 | 2 | 15 | 14 |

Nous voyons, d'après ce tableau, que $2m$ est égal au nombre des atomes contenus dans deux volumes pour les quatre premiers corps. La loi de Wœstynn semble donc vérifiée; mais l'éthylène met cette loi complétement en doute, car $2m$ est égal à 4, tandis que le nombre des atomes est de 6. Il s'agira pour nous de savoir si le nombre des corps dans lesquels la loi de Wœstynn est en défaut est considérable, ou bien si, comme on pourrait le croire en acceptant les valeurs de $1+\theta$ calculées par Clausius et qui doivent être rejetées, comme nous l'avons fait voir, cette loi est en général exacte. Nous montrerons, au contraire, que cette loi est *toujours inexacte*, lorsqu'on l'applique à des composés qui renferment *2 ou un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène*, et cela très-facilement. En effet, par la première méthode, nous calculons comme nous l'avons montré avec une très-grande approximation les valeurs de $1+\theta$. Par la seconde méthode, nous décomposons le produit $2m(1+\theta)$ en facteurs tels que l'un nous redonne toujours la valeur de $1+\theta$, qui convient au composé. Ainsi, nous avons calculé les valeurs suivantes :

| | 1re méthode. | 2e méthode. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Protoxyde d'azote.......... | 1.364 | 1.384 | 1.343 |
| Bioxyde d'azote............ | 1.425 | 1.449 | ? |
| Oxyde de carbone......... | » | 1.427 | 1.427 |
| Acide carbonique.......... | 1.314 | 1.328 — 1.992 | 1.338 |
| Acide chlorhydrique....... | 1.401 | 1.405 | ? |

Il n'y aura donc aucun doute à avoir lorsqu'on aura à choisir entre plusieurs valeurs de $1+\theta$, telles que nous les donne la seconde méthode, et, par suite, le facteur correspondant $2m$ sera déterminé avec certitude. Nous serons donc en droit d'affirmer si la loi de Wœstynn se vérifie ou si elle ne se vérifie pas dans les composés que nous étudierons.

Avant d'aller plus loin, nous pourrons remarquer que la seconde méthode nous permet de déterminer la valeur de $1 + \theta$, alors que la première méthode ne nous donne pas directement cette valeur. C'est ainsi que nous obtenons sans ambiguïté le nombre qui convient à l'acide chlorhydrique. De sorte que, si nous étions parti de ce nombre, nous aurions pu remonter au chlore, trouver le chiffre 1.789 qui lui convient et démontrer alors qu'il obéit à la loi de Dulong, tandis que nous avions fait cette hypothèse.

Il n'y a aucun doute pour l'acide sulfureux. En effet, sa composition est la même que celle de l'acide carbonique, sa chaleur spécifique à volume égal presque identique à la première. Donc, ayant à choisir entre 1.371 et 1.028, nous devons prendre le premier, qui se rapproche du nombre 1.328 que l'on trouve pour l'acide carbonique. De plus, l'observation n'a jamais fourni de chiffre aussi faible que 1.028.

De même pour le gaz des marais; nous obtenons 1.316 et 1.974. *A priori*, nous devions rejeter le chiffre 1.974. En effet, le nombre le plus fort que l'observation ait encore fourni, et ceci pour un corps simple, est 1.6. Il est donc plus logique de choisir 1.316, qui se rapproche du nombre 1.237 que l'on obtient pour l'éthylène, nombre que l'observation justifie.

Nous voyons combien cette seconde méthode est précieuse en dehors même de la vérification de la loi de Wœstynn. Aussi, avant de revenir à la première méthode, allons-nous étendre la formule $2\gamma = 2m\,(1 + \theta)\,0.1660$ à tous les composés, en admettant qu'elle s'applique encore à ceux-ci. Comme on le verra dans la suite, ce n'est pas toujours vrai. Mais la vérification a lieu dans les $^{9}/_{10}$ des cas. Voici d'abord, d'après Regnault, les chaleurs spécifiques à volume égal des corps simples et composés.

On peut remarquer que, comme nous l'avons déjà vu précédemment, ces chaleurs spécifiques doivent être considérées comme le produit d'un facteur simple $m$ et d'un nombre qui est susceptible de varier de 0.2053 à 0.2996. Or, cette dernière condition diminue rapidement les valeurs possibles de $m$. Aussi, prenons l'acétone, nous ne voyons guère que trois valeurs possibles de $m$, 4 $^{7}/_{2}$ et 3. De sorte que, si nous n'avions pas su comment déterminer la valeur de $1 + \theta$, et consécutivement obtenir par la formule (3) la valeur exacte de $m$, la simple remarque que ce facteur devrait en même temps satisfaire à la relation :

$$\gamma = m \begin{Bmatrix} 0.2055 \\ \dots\dots \\ \dots\dots \\ \dots\dots \\ 0.2996 \end{Bmatrix}$$

nous aurait déjà permis de l'obtenir avec une approximation de $\pm$ 1, et, par suite, de juger la formule de Wœstynn pour un grand nombre de corps :

| | Chaleur spécifique à volume égal. $\gamma$ | | | | | | | Facteur $m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acétone | 0.8341 | = | 0.2085 | × | 4 | ou | 0.2670 | $\frac{7}{2}$ |
| Protochlorure phosphoreux. | 0.6386 | = | 0.2228 | » | 3 | » | 0.2554 | $\frac{5}{2}$ |
| Chlorure d'arsenic | 0.7013 | = | 0.2338 | » | 3 | » | 0.2805 | $\frac{5}{2}$ |
| Essence de térébenthine | 2.3776 | = | 0.2377 | » | 10 | » | 0.2264 | $\frac{21}{2}$ |
| Alcool | 0.7171 | = | 0.2390 | » | 3 | » | | |
| Éther | 1.2296 | = | 0.2459 | » | 5 | » | 0.2235 | $\frac{11}{2}$ |
| Éther sulfhydrique | 1.2568 | = | 0.2514 | » | 5 | » | 0.2285 | $\frac{11}{2}$ |
| Éther acétique | 1.2184 | = | 0.2487 | » | 5 | » | 0.2215 | $\frac{11}{2}$ |
| Benzine | 1.0114 | = | 0.2529 | » | 4 | » | 0.2247 | $\frac{9}{2}$ |
| Esprit de bois | 0.5163 | = | 0.2581 | » | 2 | | | |
| Éther chlorhydrique | 0.6096 | = | 0.2032 | » | 3 | » | 0.2438 | $\frac{5}{2}$ |
| Éther bromhydrique | 0.6777 | = | 0.2259 | » | 3 | » | 0.2711 | 5 |

| | Chaleur spécifique à volume égal. $\gamma$ | | | | Facteur $m$ | | | | Facteur $nn$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlore | 0.2962 | = | 0.2962 | × | 1 | » | | | » |
| Brome | 0.3040 | = | 0.3040 | | 1 | » | | | » |
| Eau | 0.2989 | = | 0.2989 | | 1 | » | | | » |
| Acide sulfhydrique | 0.2857 | = | 0.2857 | | 1 | » | | | » |
| Gaz ammoniac | 0.2996 | = | 0.2996 | | 1 | » | | | » |
| Sulfure de carbone | 0.4140 | = | 0.2760 | | $\frac{3}{2}$ | ou | 0.2070 | × | 2 |
| Éther cyanhydrique | 0.8290 | = | 0.2763 | | 3 | ou | 0.2390 | | $\frac{7}{2}$ |
| Chloroforme | 0.6463 | = | 0.2154 | | 3 | ou | 0.2585 | | $\frac{5}{2}$ |
| Liqueur des Hollandais | 0.7911 | = | 0.2637 | | 3 | ou | 0.2260 | | $\frac{7}{2}$ |
| Chlorure de silicium | 0.7788 | = | 0.2596 | | 3 | ou | 0.2225 | | $\frac{7}{2}$ |
| — d'étain | 0.8639 | = | 0.2879 | | 3 | ou | 0.2159 | | 4 |
| — de titane | 0.8634 | = | 0.2878 | | 3 | ou | 0.2158 | | 4 |

Nous avons maintenant sous les yeux les éléments nécessaires pour calculer le facteur $2m(1+\theta)$. En décomposant ce produit de toutes les manières possibles, de façon que $2m$ soit un entier et $1+\theta$ une quantité comprise entre 1 et 2, nous aurons, *entre autres facteurs*, les suivants :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Chlore | 3.568 | 2 ou 3 | 1.784 | 1.189 |
| Brome | 3.602 | 2 — 3 | 1.801 | 1.201 |
| Protochlorure de phosphore | 7.694 | 5 — 6 | 1.539 | 1.282 |
| Éther | 14.814 | 11 — 10 | 1.346 | 1.481 |
| Éther sulfhydrique | 15.142 | 11 — 10 | 1.376 | 1.514 |
| Éther acétique | 14.675 | 11 — 10 | 1.334 | 1.467 |
| Acétone | 10.042 | 8 — 7 | 1.255 | 1.434 |
| Liqueur des Hollandais | 9.531 | 6 — 7 | 1.588 | 1.362 |
| Chloroforme | 7.787 | 5 — 6 | 1.557 | 1.298 |
| Éther cyanhydrique | 9.988 | 7 — 6 | 1.427 | 1.664 |
| Éther chlorhydrique | 7.344 | 6 — 5 | 1.224 | 1.469 |
| Éther bromhydrique | 8.165 | 6 — 5 | 1.361 | 1.633 |
| Sulfure de carbone | 4.999 | 4 — 3 | 1.299 | 1.666 |
| Benzine | 12.185 | 9 — 8 | 1.354 | 1.523 |
| Essence de térébenthine | 28.644 | 21 — 20 | 1.364 | 1.432 |
| Chlorure d'arsenic | 8.449 | 5 — 6 | 1.689 | 1.408 |
| — de silicium | 9.383 | 6 — 7 | 1.564 | 1.340 |
| — d'étain | 10.408 | 6 — 7 | 1.735 | 1.487 |
| — de titane | 10.402 | 6 — 7 | 1.734 | 1.486 |

Nous verrons bientôt, en comparant ces valeurs de $1+\theta$ à celles que l'on calcule par la première méthode, que, pour les quatre derniers corps, on peut avoir l'une ou l'autre des valeurs ci-dessus inscrites. Pour tous les autres, ce sont les valeurs $1+\theta_1$ que l'on retrouve exactement. Par suite, nous serons fixés sur les facteurs $2m$, et nous pourrons dire que, pour tous les composés compris dans le tableau précédent, depuis le gaz des marais et l'éthylène jusqu'au chlorure de titane, la loi de Wœstynn est complétement en défaut.

Enfin, il nous reste à parler d'un certain nombre de corps pour lesquels la décomposition du produit $2m(1+\theta)$ ne peut se faire comme pour les composés précédents, en supposant que $2m$ doit être un entier et $1+\theta$ une quantité comprise entre 1 et 2. La valeur de $1+\theta$ que nous déterminerons par la première méthode nous montrera que $2m$ doit être fractionnaire pour ces composés. Nous avons ainsi :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | | | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ | $1+\theta_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau | 3.601 | 2 | $\frac{5}{2}$ | 3 | 1.801 | 1.440 | 1.200 |
| Acide sulfhydrique | 3.442 | 2 | $\frac{5}{2}$ | 3 | 1.721 | 1.394 | 1.147 |
| Gaz ammoniac | 3.609 | 2 | $\frac{5}{2}$ | 3 | 1.804 | 1.429 | 1.203 |
| Esprit de bois | 6.220 | 4 | $\frac{9}{2}$ | 5 | 1.555 | 1.382 | 1.244 |
| Alcool | 8.63 | 6 | $\frac{13}{2}$ | 7 | 1.439 | 1.329 | 1.234 |

Les valeurs de $1 + \theta$ que nous calculerons par la première méthode nous montreront qu'il faut adopter $1 + \theta_2$, et par suite, pour $2m$, des valeurs fractionnaires. Ceci vient donc confirmer encore ce que nous apprenait le tableau précédent, en même temps nous permet d'interpréter le sens qu'il faut attacher à $2m$. Puisque le facteur $2m$ peut avoir des valeurs fractionnaires, il ne saurait représenter un certain nombre d'atomes. C'est donc une erreur que Wœstynn a commise en croyant que la formule (F) indiquait une relation entre les poids moléculaires et le nombre des atomes. Une telle relation n'existe pas et ne saurait être rationnellement. Ce qui a lieu, en réalité, c'est un certain rapport entre les poids moléculaires et le nombre des chaleurs atomiques vraies, ce qui n'est pas la même chose. Ainsi, dans l'éthylène, le nombre des atomes est 6, le nombre des chaleurs atomiques vraies est 4, puisque l'observation donne pour l'éthylène :

| Chaleur moléculaire observée. 2 volumes. | $1 + \theta$ observé. | | Chaleur moléculaire vraie. |
|---|---|---|---|
| 0.8212 | 1.240 | d'où : | 0.6612 = 4 × 0.1653 |

Or, 0.1660 est la chaleur atomique vraie moyenne des atomes. Et si maintenant l'on admet que l'éthylène $C^2H^4$ ou la moitié de l'éthylène $CH^2$ entre dans la constitution d'un corps, il est bien clair qu'il introduit une chaleur moléculaire vraie moindre que le nombre des atomes qu'il représente. Donc, il suffit que la loi de Wœstynn soit inexacte pour l'éthylène, pour qu'elle soit encore inexacte pour un nombre infini de composés. C'est ce que nous verrons.

Mais, avant d'aller plus loin, il est important de déterminer la perte de chaleur atomique qui accompagne ou qui accompagnerait la formation d'autres carbures d'hydrogène que l'éthylène.

Pour le gaz des marais $CH^4$, nous avons :

| Chaleur moléculaire observée. 2 volumes. | $1 + \theta$ Calculé. | Chaleur moléculaire vraie. |
|---|---|---|
| 0.6554 | 1.316 | 0.4980 = 3 × 0.1660 |

Le nombre des atomes étant 5, il y a perte de deux chaleurs atomiques. En effet, en partant des éléments, on a :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1624......... | C.............. | 0.2335 | |
| 0.6704......... | $H^4$............. | 0.9436 | Trouvé. |
| 0.8328 | | 1.1771 | 0.6554 |

Ainsi, la chaleur moléculaire apparente que l'on calcule est 1.1771, au lieu de 0.6554, et la chaleur moléculaire vraie calculée..... 0.8328 = 5 × 0.1666, au lieu de 3 × 0.1660, que l'on obtient réellement.

Voulons-nous maintenant déterminer quelle serait la perte de chaleur atomique dans la formation de l'hydrure d'éthyle $C^2H^6$? Rien ne sera plus facile. Si nous nous reportons, en effet, à la chaleur moléculaire de l'esprit de bois, de l'alcool et de $CH^2 = \frac{C^2H^4}{2}$, nous voyons que nous avons :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $CH^4O$......... | 1.0326 | |
| | $CH^2$........... | 0.4106 | Trouvé. |
| d'où alcool : | $C^2H^6O$......... | 1.4432 | 1.4342 |

Donc, si nous pouvons passer de la chaleur moléculaire d'un alcool à celle de l'alcool immédiatement supérieur en ajoutant la chaleur moléculaire de $CH^2$. Il est évident que nous aurons de même, l'hydrure d'éthyle étant le carbure d'hydrogène immédiatement supérieur au gaz des marais :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.4980......... | $CH^4$ ........... | 0.6554 | |
| 0.3306......... | $CH^2$ ........... | 0.4106 | |
| 0.8286 | $C^2H^6$ | 1.0660 | 2 volumes. |

pour la chaleur moléculaire vraie de $C^2H^6$ et la chaleur moléculaire que donnerait l'observation.

En partant des éléments, on aurait, au contraire :

| | | |
|---|---|---|
| 0.3248 | $C^2$ | 0.4670 |
| 1.0056 | $H^6$ | 1.4158 |
| 1.3304 | | 1.8828 |

Ainsi, la chaleur moléculaire vraie est $1.3304 = 8 \times 0.1663$ en partant des éléments, tandis que celle que l'on obtient réellement en regardant $C^2H^6$ comme $CH^4 + CH^2$ est $0.8286 = 5 \times 0.1657$. Il y a donc perte de trois chaleurs atomiques.

Si, maintenant, la théorie des atomistes est vraie, et si l'on doit considérer l'hydrure d'éthyle comme du di-méthyle, il en résultera que la chaleur spécifique du méthyle $\frac{C^2H^6}{2}$ sera la moitié de la chaleur spécifique du di-méthyle, mais sous même volume, c'est-à-dire $\frac{1.0660}{2} = 0.5330$ pour la chaleur moléculaire apparente, et $\frac{0.8286}{2} = 0.4143$ pour la chaleur moléculaire vraie sous 2 volumes.

Enfin, nous verrons, quand nous nous occuperons de la benzine, que la chaleur moléculaire de l'acétylène s'obtient en ajoutant la chaleur atomique du carbone C à celle de $CH^2$, savoir $0.2335 + 0.4106 = 0.6441$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1624 | C | 0.2335 | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | |
| 0.4930 | | 0.6441 | 2 volumes. |

Or, si l'on partait des éléments, on aurait :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.3248 | $C^2$ | 0.4670 | |
| 0.3352 | $H^2$ | 0.4718 | |
| 0.6600 | | 0.9388 | 2 volumes. |

Ainsi, la chaleur moléculaire vraie serait $0.6600 = 4 \times 0.1650$, tandis qu'elle est réellement, comme le prouve la synthèse de la benzine, $0.4930 = 3 \times 0.1643$. Il y a donc perte de 1 chaleur atomique dans la formation de $C^2H^2$. Voulons-nous admettre l'existence du radical CH et regarder l'acétylène comme représenté par la formule $(CH)^2$; nous voyons que la chaleur moléculaire de CH, sous 2 volumes, sera la moitié de celle de $C^2H^2$ sous le même volume, savoir :

| Chaleur moléculaire vraie. | | Chaleur moléculaire apparente. |
|---|---|---|
| $\frac{0.4930}{2} = 0.2465$ | CH | $\frac{0.6441}{2} = 0.3221$ |

La formation de $C^2H^2$ s'effectuant avec perte de 1 chaleur atomique, celle de CH, sous le même volume, aurait donc lieu avec perte de $^1/_2$ chaleur atomique.

Nous pouvons réunir dans le tableau suivant l'ensemble de ces résultats :

| Générateur. | Combinaison sous 2 volumes. | | Perte en chaleur atomique. |
|---|---|---|---|
| Acétylène | C | H | $^1/_2$ |
| Éthylène | C | $H^2$ | 1 |
| Hydrure d'éthyle | C | $H^3$ | $^3/_2$ |
| — | C | $H^4$ | 2 |
| Benzine | $C^2$ | $H^2$ | 1 |
| — | $C^2$ | $H^4$ | 2 |

Ces résultats seront pour nous d'un grand secours pour déterminer la constitution de l'eau, de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque.

II

Nous pouvons maintenant aborder la recherche de la constitution des corps pour arriver, d'après notre première méthode, à la détermination du rapport de leurs deux chaleurs spécifiques.

Nous pouvons en même temps justifier ou mettre en doute l'existence de certains radicaux, ceux que l'on admet dans la théorie atomique. Mais avant de commencer cette étude, nous devons rappeler que M. Berthelot, pour la première fois, dans une *Leçon sur l'isomérie* (1), faite devant la Société chimique, a appelé l'attention des chimistes sur l'importance qu'il y avait à tenir compte des chaleurs spécifiques gazeuses pour arriver à la détermination de la constitution des corps. C'est ainsi qu'il montrait que la chaleur spécifique gazeuse de l'alcool était égale à celle de l'éthylène, plus celle de la vapeur d'eau; la chaleur spécifique de l'éther chlorhydrique égale à celle de l'éthylène, plus celle de l'acide chlorhydrique; la chaleur spécifique de la benzine égale à trois fois celle que l'on obtient en retranchant la chaleur spécifique de $(HCl)^2$ de la chaleur spécifique de la liqueur des Hollandais.

Mais personne, jusqu'à présent, ne semble avoir tenu compte de ces résultats. Aussi n'est-il pas étonnant qu'en abordant pour la première fois cette étude, nous soyons obligé de signaler ce fait, que *toutes les formules atomiques sont en contradiction avec les chaleurs spécifiques que fournissent les expériences de Regnault.*

« Mais, nous objecteront les atomistes, de ce que, en partant des chaleurs moléculaires de l'éthylène, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, nous retrouvons les chaleurs moléculaires de l'alcool, il ne s'ensuit nullement que l'éthylène soit tout formé dans l'éther chlorhydrique et dans l'alcool.

« Supposons que nos formules $C^2H^5Cl$, $C^2H^5.OH$, $ClH$, $H.OH$, représentent réellement l'éther chlorhydrique, l'alcool, l'acide chlorhydrique et l'eau. Supposez connues les chaleurs atomiques de Cl, de $C^2H^5$, de H et de OH, et dites-nous si, en calculant successivement les chaleurs moléculaires de l'éthylène ($C^2H^5$ — H), de l'éther chlorhydrique, de l'alcool ($C^2H^5.OH$), vous n'arriveriez pas à démontrer de même que la chaleur moléculaire de l'alcool égale celle de l'éthylène et de l'eau, ou, ce qui est la même chose, celle de l'éthyle $C^2H^5$ et de l'oxhydryle OH. » (A. Naquet. Lettre inédite.)

La question est nettement posée. Pour prouver l'inexactitude des formules atomiques, il faut démontrer, par exemple, que la chaleur spécifique de l'éthyle $C^2H^5$, plus celle de l'oxhydryle OH, n'est pas égale à celle de l'alcool.

Il fallait tout d'abord calculer les chaleurs atomiques de ces radicaux.

Mais ce calcul ne peut se faire d'une façon arbitraire, car nous avons vu que, dans les combinaisons du carbone et de l'hydrogène, il y a une perte variable de chaleur atomique suivant le nombre des éléments en présence.

Par conséquent, si nous avons la chaleur moléculaire de $CH^4$, nous ne pouvons pas dire que celle de $CH^3$ sera la différence entre celle de $CH^4$ et celle de H. Il serait tout aussi inexact de dire qu'elle est égale à celle de $CH^2$, plus celle de H, la synthèse de $CH^3$ n'ayant pas été faite en fixant H sur $CH^2$.

Mais la synthèse de l'hydrure d'éthyle, à l'aide du zinc-méthyle, nous prouve que si l'on veut admettre l'existence du radical méthyle en regardant l'hydrure d'éthyle comme du diméthyle, la chaleur spécifique du radical $CH^3$ sera à volume égal la moitié de la chaleur moléculaire de l'hydrure d'éthyle. Or, nous avons montré d'une façon indubitable que la chaleur spécifique de $C^2H^6$ était égale à celle de $CH^4$ plus celle de $CH^2$. Il nous a suffi de montrer que la chaleur spécifique de l'alcool $C^2H^6O$ était égale à celle de l'alcool méthylique $CH^4O$ plus celle de $CH^2$.

Nous savons donc ainsi calculer les chaleurs spécifiques de tous les carbures d'hydrogène $C^nH^{2n+2}$ en partant du gaz des marais $CH^4$ et ajoutant successivement la chaleur spécifique de $CH^2$. C'est ainsi que nous aurons pour l'hydrure de butyle:

(1) Société chimique. Leçons T. 5, 1864-1865, p. 221.

| | | |
|---|---|---|
| 0.4980 .......... | $CH^4$ .......... | 0.6554 |
| 0.3306 .......... | $CH^2$ .......... | 0.4106 |
| 0.3306 .......... | $CH^2$ .......... | 0.4106 |
| 0.3306 .......... | $CH^2$ .......... | 0.4106 |
| 1.4898 | | 1.8872 |

Telles sont les chaleurs moléculaires apparente et vraie de l'hydrure de butyle. Or, si par la synthèse, à l'aide du zinc-éthyle, cet hydrure de butyle doit être considéré comme étant du di-éthyle, il en résultera que l'on aura pour les chaleurs spécifiques apparente et vraie à volume égal du radical éthyle $C^2H^5$ :

| | | |
|---|---|---|
| | Chaleur moléculaire vraie.............. | 0.7449 |
| Et | Chaleur moléculaire apparente......... | 0.9436 ($C^2H^5$) |

Si nous rapprochons ces nombres de ceux que nous avons obtenus pour le radical méhyle $CH^3$, savoir :

| | | |
|---|---|---|
| | Chaleur moléculaire vraie.............. | 0.4143 |
| Et | Chaleur moléculaire apparente ........ | 0.5330 ($CH^3$) |

Celles-ci diffèrent, comme on voit et comme cela devait être, d'une chaleur moléculaire vraie et apparente du radical $CH^2$ :

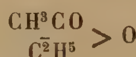
| | | |
|---|---|---|
| | Chaleur moléculaire vraie .............. | 0.3306 |
| Et | Chaleur moléculaire apparente......... | 0.4106 ($CH^2$) |

Nous renvoyons à la détermination de $1 + \theta$ dans la vapeur d'eau pour montrer comment nous avons déterminé la chaleur spécifique du radical oxhydryle (OH), et nous abordons immédiatement la seconde partie de notre travail.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ÉTHER ACÉTIQUE

La synthèse de l'acide acétique, puis de l'éther, a conduit les atomistes à la constitution :




Nous adoptons par analogie la suivante :

Première constitution.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1676 ....... | H ......... | 0.2359 | |
| 0.3306 ....... | $CH^2$ ....... | 0.4106 | |
| 0.3322 ....... | CO ........ | 0.4740 | |
| 0.1698 ....... | O ......... | 0.2405 | |
| 0.3306 ....... | $CH^2$ ....... | 0.4106 | |
| 0.3306 ....... | $CH^2$ ....... | 0.4106 | Trouvé (Regnault). |
| 0.1676 ....... | H ......... | 0.2359 | |
| 1.8290 | 2 vol. | 2.4181 | 2.4368 |

Deuxième constitution (atomistes).

| | | |
|---|---|---|
| $CH^3$ ........ | 0.5330 |
| CO ......... | 0.4740 |
| O ........... | 0.2405 |
| $C^2H^5$ ........ | 0.9436 |
| | 2.1911 |

La première constitution, étant celle qui concorde avec l'expérience, sera celle que nous adopterons ; nous aurons donc :

$$1 + \theta = \frac{2.4368}{1.8290} = 1.332$$

On voit que l'expérience ne justifie pas l'hypothèse des radicaux $CH^3$, $C^2H^5$ dans l'éther acétique ; elle justifie, au contraire, l'existence du radical $CH^2$.

Les valeurs possibles de $1 + \theta$, calculées par notre seconde méthode, nous donnaient :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther acétique ........... | 14.675 | 11...10 | 1.334 | 1.467 |

### DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS L'ÉTHER

La théorie de Williamson a conduit les atomistes à la constitution $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > O$. Nous admettrons la suivante :

Première constitution.

| | | |
|---|---|---|
| 0.1676.... | H...... | 0.2359 |
| 0.3306.... | CH².... | 0.4106 |
| 0.3306.... | CH².... | 0.4106 |
| 0.1698.... | O...... | 0.2405 |
| 0.3306.... | CH².... | 0.4106 |
| 0.3306.... | CH².... | 0.4106 |
| 0.1676.... | H...... | 0.2359 |
| 1.8274 | | 2.3547 |

Trouvé (R). 2.4529

Deuxième constitution (atomistes).

| | |
|---|---|
| C²H⁵... | 0.9436 |
| O...... | 0.2405 |
| C²H⁵... | 0.9436 |
| | 2.1277 |

Troisième constitution.

| | |
|---|---|
| (C²H⁴)²... | 1.6424 |
| OH²..... | 0.5978 |
| | 2.2402 |

La première constitution, étant celle qui se rapproche le plus du nombre trouvé par l'expérience, sera celle que nous adopterons ; nous aurons donc :

$$1 + \theta = \frac{2.4529}{1.8274} = 1.345$$

Le radical $C^2H^5$ donne encore des nombres qui s'écartent beaucoup de ceux de l'expérience. Nous avons cité une troisième constitution de l'éther parce que M. Berthelot (voir leçons déjà citées, page 228) dit :

« Enfin la chaleur spécifique atomique de l'éther gazeux $C^4H^{10}O$ étant. .....
« Retranchant celle de l'eau.................................... .....
« On aura pour $C^4H^8$............................................ ..... »

D'après la constitution que nous avons donnée et que l'expérience vérifie pour obtenir $C^4H^8$ il fallait retrancher de la chaleur moléculaire de l'éther deux fois la chaleur atomique de H, plus une fois celle de O, c'est-à-dire 0.7123 au lieu de 0.5978 qui est celle de l'eau. Aussi le nombre obtenu par M. Berthelot est-il trop fort, tandis qu'il aurait été exactement le double de celui de $C^2H^4$ et le quadruple de celui de $CH^2$.

La chaleur spécifique nous montre donc que ni la deuxième ni la troisième constitution ne sont exactes.

Nous avons trouvé, par la seconde méthode :

| | $2m(1 + \theta)$ | $2m$ | $1 + \theta_1$ | $1 + \theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther............. | 14.814 | 11...10 | 1.346 | 1.481 |

Le chiffre 1.346 vient encore justifier la première constitution.

---

### DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS LA LIQUEUR DES HOLLANDAIS

Nous avons, d'après la synthèse, la formule $C^2H^4Cl^2$.

Par suite :

1re constitution.

| | | |
|---|---|---|
| 0.3306 | CH² | 0.4106 |
| 0.3306 | CH² | 0.4106 |
| 0.3340 | Cl² | 0.5924 |
| 0.9952 | | 1.4136 |

Trouvé. 1.5822

2e constitution (Berthelot).

| | | |
|---|---|---|
| 0.3306 | CH² | 0.4106 |
| 0.1624 | C | 0.2335 |
| 0.6642 | (HCl)² | 0.9332 |
| 1.1572 | | 1.5773 |

Ici, l'observation directe de 1 + θ sera d'une très-grande importance pour vérifier laquelle des deux constitutions doit être adoptée. L'expérience est évidemment jusqu'ici en faveur de la constitution qu'admet implicitement M. Berthelot, lorsqu'il détermine (leçons

déjà citées, p. 223) la chaleur moléculaire de l'acétylène en retranchant celle de 2 (H Cl) de la chaleur moléculaire de la liqueur des Hollandais.

Nous avons ainsi :

$$1^{re} \text{ constitution.} \quad 1 + \theta = \frac{1.5822}{0.9952} = 1.598$$

$$2^{e} \text{ constitution.} \quad 1 + \theta = \frac{1.5822}{1.1572} = 1.367$$

Notre seconde méthode nous donnait :

| | $\overline{2m(1+\theta)}$ | $\overline{2m}$ | $\overline{1+\theta_1}$ | $\overline{1+\theta_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| Liqueur des Hollandais ........ | 9.531 | 6...7 | 1.588 | 1.362 |

On voit que le chiffre 1.362 vient encore justifier le nombre que l'on obtient dans la deuxième constitution. Il est vrai que l'autre diffère aussi très-peu du nombre auquel on arrive dans l'hypothèse de la première constitution. Mais il est un fait qu'il faut se rappeler et que l'on a déjà pu vérifier dès le commencement : lorsqu'un composé est réellement formé de certains atomes ou radicaux, la chaleur moléculaire que l'on calcule d'après ces atomes et ces radicaux est toujours un peu plus forte que celle que l'on *observe*, mais l'inverse n'a jamais lieu. C'est ce fait qui tend à nous prouver que le chlore n'a pas dû s'ajouter purement et simplement à l'éthylène, *mais que la modification a été plus profonde*, comme le montre la seconde constitution.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LA BENZINE

Cette détermination est facile, la synthèse en ayant été faite par M. Berthelot, en partant de l'acétylène. M. Berthelot, comme nous venons de le dire précédemment, tire la chaleur moléculaire de l'acétylène de celle de la liqueur des Hollandais.

Nous préférons regarder la chaleur moléculaire de l'acétylène comme égale à celle de $CH^2$, plus la chaleur atomique du carbone. La différence entre la valeur de l'acétylène que nous obtenons ainsi et celle de M. Berthelot est très-faible, puisqu'il y a presque identité entre le nombre calculé de la liqueur des Hollandais 1.5773, et le nombre trouvé 1.5822. La benzine étant de l'acétylène trois fois condensé, nous aurons :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | |
| 0.4872 | 3 C | 0.7005 | Trouvé. |
| 1.4790 | | 1.9323 | 2.0228 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{2.0228}{1.4790} = 1.367$$

Par la seconde méthode, nous aurions :

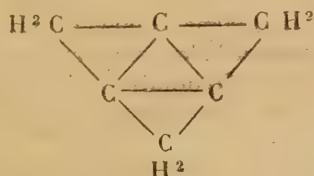
| | $\overline{2m(1+\theta)}$ | $\overline{2m}$ | $\overline{1+\theta_1}$ | $\overline{1+\theta_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| Benzine ............... | 12.185 | 9...8 | 1.354 | 1.523 |

Le nombre 1.354 confirme le chiffre 1.367, et par suite, la constitution de la benzine.

Mais il importe de nous arrêter sur ce point et de discuter la constitution de la benzine telle que l'admet Kékulé. Dans son schéma de la benzine, Kékulé place aux six sommets de son hexagone 1 atome de carbone et 1 atome d'hydrogène.

S'il en était ainsi, on aurait à chaque sommet une chaleur atomique égale à celle du carbone, plus celle de l'hydrogène, savoir : $0.2335 + 0.2359 = 0.4694$; et, par conséquent, la chaleur moléculaire de la benzine serait : $6 \times 0.4694 = 2.8164$, tandis que l'expérience donne 2.0228. Cette constitution est donc inadmissible.

Une seconde hypothèse consisterait à admettre à chaque sommet l'existence du radical (CH). Celui-ci ayant une chaleur moléculaire égale à la moitié de celle de $C^2H^2$, savoir : 0.3221, on obtiendrait pour la chaleur moléculaire de la benzine $6 \times 0.32205 = 1.9323$. Mais ceci revient au fond à admettre dans la constitution de la benzine l'existence même de l'acétylène. Aussi est-il préférable d'admettre le groupement $C.CH^2$ et d'écrire ainsi la benzine en tenant compte de la tétratomicité du carbone :



Cette constitution permet d'expliquer l'existence du pentène $C^5H^4$ et d'un seul; il suffit de faire disparaître d'un quelconque des trois sommets le groupe $CH^2$.

Il est facile, en outre, de se rendre compte de l'existence du composé $C^6H^5Cl.Cl^8$, et de montrer qu'au delà de 8 atomes de chlore d'addition, la molécule de la benzine doit se scinder.

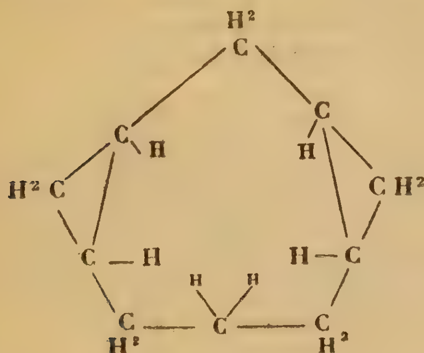
Enfin, d'après cette constitution, les carbones de la série aromatique n'ont plus, par une vertu spéciale, de fonction qui les différentie de ceux de la série grasse.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

Si l'on veut considérer l'essence de térébenthine comme de l'acétylène cinq fois condensé, plus $3H^2$, on aura :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1.6530 | $5CH^2$ | 2.0530 | |
| 0.8120 | 5C | 1.1675 | |
| 1.0056 | 6H | 1.4154 | Trouvé (R.). |
| 3.4706 | | 4.6359 | 4.7280 |



Si la synthèse prouvait cette constitution, on aurait :

$$1 + \theta = \frac{4.7280}{3.4706} = 1,362$$

Mais en nous reportant aux valeurs de $1 + \theta$ que nous avions calculées par notre seconde méthode, nous avions :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Essence de térébenthine..... | 28.644 | 21...20 | 1.364 | 1.432 |

La concordance de ces deux résultats tendrait à nous prouver que l'essence de térébenthine doit avoir cette constitution.

DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LA VAPEUR D'EAU

La synthèse de l'eau donne la formule $H^2O$. On aura donc :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0.2359 | | |
| 0.1676 | H | 0.2359 | | |
| 0.1698 | O | 0.2405 | Trouvé. | Perte. |
| 0.5050 | 2 vol. | 0.7123 | 0.5978 | 0.1145 |

Ainsi, la synthèse de l'eau s'accompagne, comme la synthèse de l'éthylène, d'une perte de chaleur atomique. Nous voyons que la loi est générale et que ce ne sont pas seulement les combinaisons du carbone et de l'hydrogène qui présentent ce phénomène remarquable, mais toutes les combinaisons dans lesquelles entrent 2 ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Dans le cas de la vapeur d'eau, il y a perte de une demi-chaleur atomique :

$$\frac{0.2359}{2} = 0.1179, \qquad \text{Trouvé : } 0.1145$$

Nous allons montrer que ceci rentre dans le cas général que nous avons observé des carbures d'hydrogène.

Supposons d'abord que nous eussions eu en présence $O^2$ et $H^4$, et que la combinaison se fût effectuée sous deux volumes de vapeur, nous aurions été évidemment dans les mêmes conditions que dans la formation de l'éthylène $C^2H^4$. Donc, la combinaison se serait effectuée avec perte de deux chaleurs atomiques.

Et par suite, perte de une chaleur atomique pour la formation du composé $OH^2$ sous deux volumes de vapeur. Mais l'observation donne un nombre moitié moindre. Nous en concluons donc que la synthèse de l'eau ne saurait être comparée à la synthèse de l'éthylène.

Il ne reste donc qu'une hypothèse plausible, c'est d'admettre que, dans la synthèse de l'eau, il s'est formé un radical $OH = 2$ volumes analogue au radical $CH$. En effet, la formation de ce dernier s'accompagne, comme nous l'avons vu, d'une perte de une demi-chaleur atomique sous deux volumes.

Dans ces conditions, l'eau oxygénée $O^2H^2$ serait l'analogue de l'acétylène $C^2H^2$, et s'accompagnerait d'une perte de une chaleur atomique.

La chaleur moléculaire apparente de l'eau sera donc :

| | |
|---|---|
| H .............. | 0.2359 |
| O .............. | 0.2405 |
| | + 0.4764 |
| | — 0.1179 |
| | 0.3585 |

et sa chaleur moléculaire vraie :

| | |
|---|---|
| H .............. | 0.1676 |
| O .............. | 0.1698 |
| | + 0.3374 |
| | — 0.0838 |
| | 0.2536 |

On aura, par suite, dans la synthèse de l'eau :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.2536 | OH | 0.3585 | |
| 0.1676 | H | 0.2359 | Trouvé. |
| 0.4212 | | 0.5944 | 0.5978 |

où :

$$1 + \theta = \frac{0.5978}{0.4212} = 1.419$$

Si nous nous reportons aux valeurs possibles de $1 + \theta$, que nous avons trouvées par la seconde méthode, nous avons :

| | $\frac{2m(1+\theta)}{}$ | $\frac{2m}{}$ | $\frac{1+\theta_1}{}$ | $\frac{1+\theta_2}{}$ | $\frac{1+\theta_3}{}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Eau ................ | 3.601 | $2 \ldots \frac{5}{2} \ldots 3$ | 1.801 | 1.440 | 1.200 |

Le nombre 1.440 vient confirmer la valeur ci-dessus trouvée de 1.419. Si l'expérience vérifiait aussi ce résultat, il serait impossible de ne pas admettre dans l'eau la formation du radical oxhydryle, ou, du moins, de conclure qu'un atome d'hydrogène s'est uni d'une façon intime à 1 atome d'oxygène, l'autre atome d'hydrogène s'étant ajouté à cette combinaison, comme l'oxygène s'ajoute à l'oxyde de carbone, sans perte de chaleur atomique.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ESPRIT DE BOIS

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer que, dans les composés où entreraient simultanément H et OH, nous serons obligé de substituer l'eau $OH^2$. Nous avons, en effet, déduit la valeur de OH de la chaleur spécifique gazeuse de l'eau. Si nous avions déduit la valeur de OH de celle de l'eau oxygénée ou d'une autre combinaison dans laquelle ce composé entrât sûrement, il est bien clair que nous serions en droit d'introduire la valeur de OH comme déduite de l'expérience, même en présence de H, ainsi que nous l'avons fait pour le radical CH. L'expérience avait montré, en effet, que l'acétylène $(CH)^2$ entrait trois fois dans la formation de la benzine dont Regnault avait déterminé la chaleur spécifique.

Donc, tant que l'expérience n'aura pas vérifié la valeur de $1 + \theta$ pour la vapeur d'eau et montré qu'elle est égale à 1.440, nous ne pouvons pas dire que la constitution de l'alcool méthylique est $\begin{array}{c}H\\|\\CH^2\\|\\OH\end{array}$, plutôt que $\begin{array}{c}CH^2\\|\\OH^2\end{array}$, parce que, dans les deux cas, nous avons nécessairement la même somme, OH ayant été déduit de $OH^2$.

Nous n'avons plus en présence que la constitution de M. Berthelot et celle des atomistes. Voyons ce qu'elles donnent.

| 1re constitution (Berthelot). | | | | 2e constitution (atomistes). | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | $CH^3$ | 0.5330 |
| 0.4212 | $OH^2$ | 0.5978 | Trouvé. | OH | 0.3585 |
| 0.7518 | | 1.0084 | 1.0326 | | 0.8915 |

La première constitution étant celle vérifiée par l'expérience, nous aurons :

$$1 + \theta = \frac{1.0326}{0.7518} = 1.376$$

Nous pouvons rapprocher cette valeur de celle déduite par la seconde méthode.

| | $\frac{2m(1+\theta)}{}$ | $\frac{2m}{}$ | $\frac{1+\theta_1}{}$ | $\frac{1+\theta_2}{}$ | $\frac{1+\theta_3}{}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Esprit de bois ........ | 6.220 | $4 \quad \frac{9}{2} \quad 5$ | 1.555 | 1.382 | 1.244 |

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ALCOOL

Nous avons les deux constitutions :

| 1re constitution (Berthelot). | | | | 2e constitution (atomistes). | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | $C^2H^5$ | 0.9436 |
| 0.4212 | $OH^2$ | 0.5978 | Trouvé. | OH | 0.3585 |
| 1.0824 | | 1.4190 | 1.4342 | | 1.3021 |

La première constitution étant vérifiée par l'expérience sera celle que nous adopterons pour la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques, savoir :

$$1 + \theta = \frac{1.4342}{1.0824} = 1{,}325$$

Nous avions, par la seconde méthode, pour valeurs possibles de $1 + \theta$, les suivantes :

| | $\overline{2m(1+\theta)}$ | $\overline{2m}$ | $\overline{1+\theta_1}$ | $\overline{1+\theta_2}$ | $\overline{1+\theta_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Alcool.............. | 8.639 | 6... $\frac{13}{2}$ ...7 | 1.439 | 1.329 | 1.234 |

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ACÉTONE

La synthèse de l'acétone a conduit les atomistes à la constitution : $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CO$.

Par analogie, nous admettrons la suivante :

| 1re constitution. | | | | 2e constitution (atomistes). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0,2359 | | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | | | |
| 0.3322 | CO | 0.4740 | | 0.4146 | $CH^3$ | 0.5330 |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | 0.3322 | CO | 0.4740 |
| 0.1676 | H | 0.2359 | Trouvé. | 0.4146 | $CH^3$ | 0.5330 |
| 1.3286 | | 1.7670 | 1.6682 | 1.1614 | | 1.5400 |

D'après la première constitution, on aura :

$$1 + \theta_1 = \frac{1.6682}{1.3286} = 1{,}255$$

La deuxième constitution donnerait, au contraire :

$$1 + \theta_2 = \frac{1.6682}{1.1614} = 1{,}436$$

Par la deuxième méthode, nous avons eu, d'un autre côté, comme valeurs possibles de $1 + \theta$ :

| | $\overline{2m(1+\theta)}$ | $\overline{2m}$ | $\overline{1+\theta_1}$ | $\overline{1+\theta_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| Acétone............ | 10.012 | 6...7 | 1.255 | 1.434 |

Il semble donc que l'on ne sache laquelle des deux valeurs adopter.

Mais nous ferons remarquer que, s'il peut y avoir perte de chaleur atomique, comme dans la formation de l'éthylène, l'expérience ne peut jamais donner une chaleur spécifique gazeuse supérieure à celle que l'on calcule d'après les éléments qui sont censés entrer dans la constitution du corps.

D'un autre côté, si le radical $CH^3$ entrait dans la composition de l'acétone, il devait nécessairement s'introduire dans la formation de l'acide acétique, et de l'éther acétique. Or, dans cette hypothèse, comme nous l'avons vu, la chaleur spécifique gazeuse calculée pour ce dernier composé est en contradiction avec celle fournie par l'expérience.

Nous adopterons donc la première constitution de l'acétone, en attendant que l'on vérifie la valeur de $1 + \theta$.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ÉTHER CHLORHYDRIQUE

Nous pouvons discuter les trois constitutions :

1re constitution.

| | | |
|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0.2359 |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 |
| 0.1670 | Cl | 0.2962 |
| 0.9958 | | 1.3533 |

Trouvé. 1.2192

2e constitution (Berthelot).

| | | |
|---|---|---|
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 |
| 0.3321 | H Cl | 0.4666 |
| 0.9933 | | 1.2878 |

3e constitution (atomistes).

| | | |
|---|---|---|
| 0.7449 | $C^2H^5$ | 0.9436 |
| 0.1670 | Cl | 0.2962 |
| 0.9119 | | 1.2398 |

Les valeurs de $1 + \theta$, que l'on calculerait d'après ces trois constitutions, seraient les suivantes :

1re constitution. $$1 + \theta = \frac{1.2192}{0.9958} = 1.224$$

2e constitution. $$1 + \theta = \frac{1.2192}{0.9933} = 1.227$$

3e constitution. $$1 + \theta = \frac{1.2192}{0.9119} = 1.359$$

Or, par notre seconde méthode, nous avons vu que nous avions pour les valeurs possibles de $1 + \theta$ :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther chlorhydrique..... | 7.344 | 6...5 | 1.224 | 1.469 |

Ces valeurs nous permettent d'écarter immédiatement la troisième constitution comme impossible. Du reste, si le radical $C^2H^5$ existait réellement, comme semblait tout d'abord le prouver l'éther chlorhydrique, il faudrait qu'en introduisant ce radical dans l'alcool, dans l'éther, la vérification eût encore lieu. Or, il n'en est rien, comme nous l'avons vu, et cependant l'éther aurait dû être une vérification éclatante de l'existence de ce radical. De sorte que le dilemme est le suivant : ou bien, on prendra pour la chaleur spécifique de $C^2H^5$ celle que fournit $(C^2H^5)^2O$, savoir :

$$\tfrac{1}{2}(2.4529 - 0.2405) = 1.1062$$

mais celle-ci, introduite dans l'éther chlorhydrique, donnera une chaleur moléculaire :

$$1.1062 + 0.2962 = 1.4024$$

en contradiction avec l'expérience; ou bien l'on prendra pour chaleur spécifique de $C^2H^5$ celle que fournit l'éther chlorhydrique, mais alors cette valeur donne pour l'alcool et l'éther des résultats inexacts, comme nous l'avons vu.

La concordance des résultats observé et calculé par la troisième constitution était donc purement accidentelle, comme le prouve, du reste, la valeur de $1 + \theta$, que l'on calcule dans ces conditions, et qui ne rentre pas dans la catégorie des nombres possibles que nous fournit la seconde méthode.

Le radical $CH^2$ n'a jamais donné ces anomalies.

Nous conserverons comme possible la première constitution, bien que celle de M. Berthelot soit vérifiée rigoureusement, parce que ce serait celle qu'il faudrait adopter si l'expérience démontrait l'existence du radical OH dans l'alcool, comme nous l'avons dit. La faible différence entre le nombre calculé, qui est plus fort, et le nombre observé, ne prouvant rien, comme le montre le composé suivant :

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ÉTHER BROMHYDRIQUE

Nous avons, comme précédemment :

| | 1re constitution. | | | 2e constitution. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0.2359 | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | $C^2H^5$... | 0.9436 |
| 0.1632 | Br | 0.3040 | Trouvé. | Br..... | 0.3040 |
| 0.9920 | | 1.3611 | 1.3554 | | 1.2476 |

La valeur de $1 + \theta$ sera donc :

$$1 + \theta = \frac{1.3554}{0.9920} = 1.366$$

Par la seconde méthode, on avait, comme valeurs possibles :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther bromhydrique. | 8.165 | 6...5 | 1.361 | 1.633 |

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ÉTHER CYANHYDRIQUE

On aura :

| | 1re constitution. | | | 2e constitution (atomistes). | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0.2359 | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | | |
| 0.3306 | $CH^2$ | 0.4106 | | $C^2H^5$... | 0.9436 |
| 0.1624 | C | 0.2335 | | C...... | 0.2335 |
| 0.1677 | Az | 0.2374 | Trouvé. | Az..... | 0.2374 |
| 1.1589 | | 1.5280 | 1.6580 | | 1.4145 |

Quoique la première constitution ne soit pas encore très-satisfaisante, elle s'écarte cependant encore moins que la seconde du résultat fourni par l'expérience.

La valeur de $1 + \theta$, que l'on calcule dans ces conditions, sera :

$$1 + \theta = \frac{1.6580}{1.1589} = 1.430$$

La seconde méthode donne :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther cyanhydrique. | 9.988 | 7...6 | 1.427 | 1.664 |

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'AMMONIAQUE

Nous avons :

| | | | | | Perte chaleur atomique observée. | Calculé. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1677 | air | Az | 0.2370 | | | |
| 0.1676 | | H | 0.2359 | | | |
| 0.1676 | | H | 0.2359 | | | |
| 0.1676 | | H | 0.2359 | Trouvé. | | |
| 0.6705 | | | 0.9447 | 0.5992 | $0.3455 = \frac{3}{2} \times 0.2303$ | $\frac{3}{2} \times 0.2359$ |

Ainsi l'ammoniaque, comme l'éthylène, comme le gaz des marais, comme l'hydrure d'éthyle, se forme avec perte de chaleur atomique. Il est facile de voir que le nombre obtenu répond à la loi générale de formation des carbures d'hydrogène.

Si l'on avait eu en présence $Az^2$ et $H^6$ et que la combinaison se fût effectuée sous deux volumes de vapeur, il y aurait eu la même perte que dans la combinaison de $C^2$ et $H^6$, c'est-à-dire, comme on l'a vu, de 3 chaleurs atomiques.

Donc, il y a perte de $\frac{3}{2}$ chaleur atomique pour la formation de $AH^3$ sous deux volumes de vapeur. C'est précisément ce que donne l'expérience.

La concordance entre la perte calculée de chaleur atomique apparente et celle qui résulte de l'observation nous donnera, pour la perte de chaleur atomique vraie :

$$\frac{3}{2} \times 0.1676 = 0.2514$$

Donc, la chaleur moléculaire vraie de l'ammoniaque sera :

$$0.6705 - 0.2514 = 0.4191$$

L'observation donnant la chaleur moléculaire apparente 0.5992, on aura donc :

$$1 + \theta = \frac{0.5992}{0.4191} = 1.429$$

La seconde méthode nous avait donné, parmi les valeurs possibles de $1 + \theta$ dans l'ammoniaque :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ | $1+\theta_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Gaz ammoniac..... | 3.609 | $2 \ldots \frac{5}{2} \ldots 3$ | 1.804 | 1.429 | 1.203 |

### DÉTERMINATION DE $(1 + \theta)$ DANS LA VAPEUR DE SOUFRE

Cette détermination nous est facile, puisque nous connaissons sans ambiguïté la valeur de $(1 + \theta)$ dans l'acide sulfureux. Nous aurons donc :

$$\underset{\text{Soufre.}}{x} + 2 \times \underset{\text{Oxygène.}}{0.1698} = \frac{0.6828}{1.371} = 0.4980$$

d'où :

$$x = 0.4980 - 0.3396 = 0.1584$$

Quant à la chaleur atomique à volume égal, elle s'obtiendra en retranchant de celle de $SO^2$ 0.6828 celle de $O^2$ 0.4810, d'où :

$$0.6828 - 0.4810 = 0.2018$$

La valeur de $1 + \theta$ pour le soufre sera donc :

$$1 + \theta = \frac{0.2018}{0.1584} = 1.261$$

On voit que tous ces nombres montrent que, dans l'acide sulfureux, le soufre se conduit comme un véritable gaz simple, comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, le brome. C'est ainsi que sa chaleur atomique vraie calculée est très-voisine de celle de ces corps simples, 0.1584 au lieu de 0.1650.

La chaleur atomique à volume égal 0.2018, au lieu de 0.2405, — 0.2770 — 0.2359. De même, la valeur de $1 + \theta = 1.261$ est un nombre très-satisfaisant.

D'après cela, nous avons tout lieu de croire que, de même que pour l'hydrogène, l'oxygène, le chlore, le brome, la loi de Dulong doit être vérifiée et que la formule :

$$\frac{Pc}{1 + \theta} = 2.4$$

qui convient aux corps précédents, convient encore au soufre, en prenant $P = 32$, sachant que $P = 1$ pour l'hydrogène.

Si l'on remplace, en effet, $c$ par sa valeur $\frac{\gamma}{d} = \frac{0.2018}{2.22}$, $1 + \theta$ par 1.261 trouvé plus haut, il viendra :

$$\frac{32 \times 0.2018}{2.22 \times 1.261} = 2.3, \text{ au lieu de } 2.4.$$

Ce résultat vient donc non-seulement nous montrer que la vapeur du soufre qui entre en combinaison dans l'acide sulfureux est la même que celle qui, à 1200 degrés, obéit à la loi de Dulong; mais il confirme la valeur que nous avons déduite pour sa chaleur atomique et la valeur de $1 + \theta$ dans cette vapeur de soufre. Il confirme, en outre, la valeur de $1 + \theta$ que nous avons donnée pour l'acide sulfureux.

---

### DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ACIDE SULFHYDRIQUE

Nous avons :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 0.1676 | H | 0.2359 | |
| 0.1676 | H | 0.2359 | |
| 0.1584 | S | 0.2018 | |
| 0.4936 | | 0.6736 | 0.5714 |

La différence entre le nombre calculé et le nombre observé est d'une *demi-chaleur atomique*, 0.1022, au lieu de 0.1179. Le raisonnement que nous avons longuement développé au sujet de la vapeur d'eau s'applique entièrement ici.

La perte d'une demi-chaleur atomique tend à nous prouver la formation d'un radical SH analogue à OH et à CH.

La perte d'une demi-atomicité vraie étant égale à 0.0838, la chaleur moléculaire vraie de $SH^2$ sera $+ 0.4936 - 0.0838 = 0.4098$, et la chaleur moléculaire observée étant 0.5714, on aura :

$$1 + \theta = \frac{0.5714}{0.4098} = 1.394.$$

La valeur possible de $1 + \theta$ donnée par la seconde méthode était :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ | $1+\theta_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide sulfhydrique. | 3.442 | $2 \ldots \frac{5}{2} \ldots 3$ | 1.721 | 1.394 | 1.147 |

---

### DÉTERMINATION DE $(1 + \theta)$ DANS LE SULFURE DE CARBONE

Maintenant que nous avons déterminé la chaleur atomique vraie et apparente du soufre et du carbone, il nous est facile de calculer la chaleur moléculaire des combinaisons de ces deux corps. Et nous arriverons ainsi à un résultat bien intéressant et qui peut conduire à des conséquences très-importantes. D'après la théorie atomique, il semblait que le poids atomique était le représentant même d'un corps dans toutes les combinaisons dans lesquelles il pouvait entrer. Ainsi, le soufre à 1200 degrés S = 32, densité de vapeur 2.22, était la quantité immuable, l'atome que l'on devait retrouver dans toutes les combinaisons du soufre. Eh bien! nous montrerons que, dans le sulfure de carbone, dans l'éther sulfhydrique, il entre une autre variété de soufre que le soufre à 1200 degrés.

Nous commençons par admettre que, dans le sulfure de carbone, le carbone conserve toujours la même chaleur atomique, et nous sommes en droit de le faire.

Nous avons remarqué que l'hypothèse d'après laquelle le carbone conserverait sa chaleur atomique 0.2335 dans toutes les combinaisons que nous avons étudiées, nous a permis de retrouver les différentes chaleurs spécifiques.

Si nous venons à calculer la chaleur moléculaire du sulfure de carbone, nous aurons :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C................ | 0.2335 | |
| S................ | 0.2018 | |
| S................ | 0.2018 | |
| | 0.6372 | 0.8280 |

Ainsi, le calcul nous donne *moins* de chaleur moléculaire que l'observation.

Pour retrouver le nombre observé, il faut ajouter précisément 1 chaleur atomique du soufre 0.2018.

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 0.1624 | C | 0.2335 | |
| 0.1584 | soufre | 0.2018 | |
| 0.1584 | — | 0.2018 | |
| 0.1584 | — | 0.2018 | |
| 0.6372 | | 0.8389 | 0.8280 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{0.8280}{0.6372} = 1,299$$

Par notre seconde méthode, nous avions :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Sulfure de carbone. | 4.999 | 4...3 | 1,299 | 1.666 |

Le chiffre 1.299 est exactement celui que nous trouvons plus haut. Il n'y a donc aucun doute à avoir, et la valeur de $2m$ est déterminée par cela même.

Nous verrons bientôt quelle est la formule qu'il faut adopter pour le sulfure de carbone.

---

DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS L'ÉTHER SULFHYDRIQUE

Par analogie avec l'éther sulfurique, nous devons examiner l'une ou l'autre des deux constitutions :

1re constitution.

| | |
|---|---|
| H...... | 0.2359 |
| $CH^2$.... | 0,4106 |
| $CH^2$.... | 0.4106 |
| S...... | 0.2018 |
| $CH^2$.... | 0,4106 |
| $CH^2$.... | 0.4106 |
| H...... | 0.2359 |
| | 2.3160 |

Trouvé (Regn.) 2.5136

2e constitution (atomistes).

| | |
|---|---|
| $C^2H^5$...... | 0,9436 |
| S......... | 0.2018 |
| $C^2H^5$...... | 0.9436 |
| | 2.0890 |

On voit que ni par la première ni par la seconde constitution le nombre calculé ne coïncide avec le nombre trouvé. Cependant, lorsqu'au lieu du soufre on substitue l'oxygène, on a l'éther ordinaire dont la première constitution est parfaitement vérifiée par l'expérience.

Il y a donc lieu de se demander si la différence que l'on remarque ne serait pas due à un phénomène analogue à celui que nous venons d'observer dans le sulfure de carbone, en un mot si la constitution de l'éther sulfhydrique ne doit pas être la suivante :

3e constitution.

| | | | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| 0.1676...... | H...... | 0.2359 | |
| 0.3306...... | $CH^2$.... | 0.4106 | |
| 0.3306...... | $CH^2$.... | 0.4106 | |
| 0.1584...... | soufre... | 0.2018 | |
| 0.1584...... | soufre... | 0.2018 | |
| 0.3306...... | $CH^2$.... | 0.4106 | |
| 0.3306...... | $CH^2$.... | 0.4106 | |
| 0.1676...... | H...... | 0.2359 | |
| 1.9744 | | 2.5178 | 2.5136 |

Le nombre ainsi calculé et le nombre trouvé sont identiques. La valeur de $1 + \theta$ est donc :

$$1 + \theta = \frac{2.5136}{1.9744} = 1.273$$

Par la seconde méthode, nous avions parmi les valeurs possibles de $1 + \theta$ :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Éther sulfhydrique...... | 15.142 | 11 ....... 12 | 1.376 | 1.262 |

Le dernier chiffre 1.262 vient donc confirmer le nombre 1.273 que nous donne la troisième constitution et la justifier.

Nous sommes ainsi amené à conclure que, dans l'éther sulfhydrique, le soufre S = 32 n'entre pas en combinaison, et qu'en réalité, dans ce composé, le poids atomique du soufre est s = 16, d'après la chaleur spécifique gazeuse.

La formule de l'éther sulfhydrique doit donc être $C^4H^{10}s^2$ et non $C^4H^{10}S$. Ceci revient donc à admettre que le soufre peut se combiner sous deux poids atomiques différents sans changer de chaleur atomique. Or, ceci est parfaitement rationnel. Car si l'on peut passer de l'hydrogène H = 1 à l'oxygène O = 16 sans qu'il y ait changement sensible dans la chaleur atomique 0.2359 — 0.2405, on peut admettre de même que l'on puisse passer du nouvel atome soufre s = 16 au soufre S = 32, sans que la chaleur atomique soit modifiée 0.2018.

Il y a deux états allotropiques du soufre. Il n'y aurait donc rien d'extraordinaire qu'il y eût un poids atomique correspondant au premier état, et un autre poids atomique pour le second état.

Que l'on veuille ou non admettre cette interprétation, l'expérience prouve que la chaleur atomique du soufre déduite de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique étant 0.2018, celle que l'on déduirait de l'éther sulfhydrique serait $2 \times 0.2018$. La première valeur satisfait à la loi de Dulong pour S = 32 ; donc, pour que la seconde valeur y satisfasse aussi, il faut que l'on ait s = 16.

Nous allons maintenant expliquer facilement les 3 atomes de soufre dans le sulfure de carbone. Le poids moléculaire total du soufre, dans ce composé, est 64 qui ne peut se décomposer que de la façon suivante : 32 + 16 + 16. Donc, pour expliquer dans le sulfure de carbone la chaleur moléculaire totale du soufre $3 \times 0.2018$, on est conduit à admettre 1 atome de soufre S = 32 et 2 atomes de soufre s = 16. De sorte que la formule de sulfure de carbone est réellement :

$$C.S.s^2. \qquad C = 12, \qquad S = 32, \qquad s = 16.$$

---

DÉTERMINATION DE $1 + \theta$ DANS LE CHLOROFORME

On a :

| | | Calculé. | | | | Calculé. | Gaz de marais. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1624 | C...... | 0.2335 | | 0.1624 | C...... | 0.2335 | |
| 0.1676 | H...... | 0.2359 | | 0.1676 | H...... | 0.2359 | |
| 0.4965 | $Cl^3$..... | 0.8886 | Trouvé. | 0.5028 | $H^3$..... | 0.7077 | Trouvé. |
| 0.8265 | | 1.3580 | 1.2926 | 0.8328 | | 1.1771 | 0.6554 |

d'où :

$$1 + \theta = \frac{1.2926}{0.8265} = 1.564$$

Par la seconde méthode nous avions trouvé :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Chloroforme...... | 7.787 | 5,..6 | 1.557 | 1.298 |

Le chiffre 1.557 vient confirmer le nombre précédent.

Nous avons intentionnellement rapproché le chloroforme du gaz des marais. Si le chloroforme était du gaz des marais, dans lequel le chlore s'est purement et simplement subtitué à l'hydrogène, sans modifier la constitution de ce composé, il est bien clair que la chaleur moléculaire devrait être la même dans les deux cas. En effet, la chaleur atomique vraie du chlore est 0.1670, celle de l'hydrogène 0.1676. Quant à la chaleur atomique apparente, elle est de 0.2962 pour le chlore et de 0.2359 pour l'hydrogène. Donc, les différences dans les chaleurs moléculaires apparentes seraient du même ordre de grandeur si la constitution était restée la même dans les deux cas. Le calcul donne, en effet, 1.3580 pour le chloroforme et 1.1771 pour le gaz des marais. Si donc l'observation vérifiait ces deux nombres, nous serions en droit de dire que la substitution du chlore à l'hydrogène n'a rien changé à l'état moléculaire. Mais, bien loin de là, l'observation, en effet, au lieu de nous donner deux nombres sensiblement égaux, 1.3580 et 1.1771, nous donne :

| | |
|---|---|
| Pour le chloroforme....... | 1.2926 |
| Pour le gaz des marais.... | 0.6554 |

Nous en concluons donc que, si la perte de deux chaleurs atomiques dans la synthèse du gaz des marais correspond à la formation de un ou plusieurs radicaux, la substitution du chlore à l'hydrogène détruit certainement l'état moléculaire précédemment formé.

Donc, il est inexact de dire que l'on puisse substituer du chlore à de l'hydrogène dans des radicaux, sans en modifier la constitution. L'expérience, comme nous l'avons vu par le chloroforme, prouve le contraire.

---

DÉTERMINATION DE $(1 + \theta)$ DANS LE PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE

Lorsque nous avons étudié le sulfure de carbone, nous avons montré que dans celui-ci on était amené à admettre l'existence de deux poids atomiques du soufre ayant même chaleur atomique, 0.2018.

Pour le phosphore, nous serons conduit au même résultat. En effet, si le phosphore Ph = 31 représentait véritablement l'atome comme H = 1, O = 16, C = 12, on aurait pour la chaleur atomique vraie un nombre voisin de 0.1624 et pour la chaleur atomique observée un nombre voisin de 0.2335, comme dans le cas du carbone. Si même Ph = 31 représentait l'atome du phosphore, comme S = 32 représente l'atome du soufre dans l'acide sulfureux, les chaleurs atomiques vraie et observée seraient voisines de 0.1584 et 0.2018. En admettant donc que le phosphore se rapproche plutôt du soufre que de l'hydrogène ou de l'oxygène, nous aurions 0.2018 pour la chaleur atomique observée. Dans ces conditions, on aurait pour le protochlorure de phosphore :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Ph....... | 0.2018 | |
| $Cl^3$....... | 0.8886 | |
| | 1.0904 | 1.2772 |

Au contraire, si nous avions ce qui suit, il y aurait identité :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1584 | Phosphore........ | 0.2018 | |
| 0.1584 | — ........ | 0.2018 | |
| 0.5040 | $Cl^3$............. | 0.8886 | Trouvé. |
| 0.8208 | | 1.2922 | 1.2772 |

Nous voyons que la chaleur atomique calculée est exactement celle observée dans le dernier cas. Nous sommes donc ainsi conduit, comme nous l'avons fait d'une manière analogue pour le soufre dans le sulfure de carbone, à admettre que l'atome de phosphore qui entre en combinaison dans le protochlorure de phosphore est ph = 15.5, et que la formule du protochlorure est atomiquement $ph^2Cl^3$ et non $PhCl^3$.

En effet, dans tous les corps que nous avons étudiés, nous avons vu qu'à l'atome correspondait toujours une chaleur atomique vraie voisine de 0.1624 et apparente sensible-

ment égale à 0.2335. C'est en partant de là que nous avons calculé les chaleurs spécifiques des corps les plus compliqués.

Nous avons donc :

$$1 + \theta = \frac{1.2772}{0.8208} = 1{,}556$$

Par la seconde méthode, nous avons trouvé :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Protochlorure de phosphore...... | 7.694 | 5...6 | 1.539 | 1,282 |

Le chiffre 1.539 vérifie la valeur précédente de $1+\theta$ et justifie la chaleur atomique du phosphore, ainsi que les conséquences que nous en avons déduites.

---

### DÉTERMINATION DE $(1+\theta)$ DANS LE CHLORURE D'ARSENIC

Pour l'arsenic, comme pour le phosphore, nous admettons d'abord une chaleur atomique égale à 0.2018, qui est celle du soufre.

Nous avons ainsi :

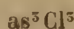
| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| As....... | 0.2018 | |
| $Cl^3$...... | 0.8886 | |
| | 1.0904 | 1.4026 |

Si nous prenons, au contraire, la constitution suivante :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1584...... | Arsenic...... | 0.2018 | |
| 0.1584...... | Arsenic...... | 0.2018 | |
| 0.1584...... | Arsenic...... | 0.2018 | |
| 0.5040...... | $Cl^3$.......... | 0.8886 | Trouvé. |
| 0.9792 | | 1.4940 | 1.4026 |

il y a identité.

Si donc on a pour atome as = 25, la véritable formule atomique du chlorure d'arsenic sera :



$as^3 Cl^3$

et dans le chlorure d'arsenic, l'arsenic aura un poids atomique égal à 25. La valeur de $1+\theta$ est alors :

$$1 + \theta = \frac{1.4026}{0.9792} = 1.432$$

Si nous admettons que la chaleur atomique de l'arsenic, au lieu d'être voisine de celle du soufre, se rapproche, au contraire, de celle du carbone, 0.2335, nous aurons alors :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1624...... | Arsenic...... | 0.2335 | |
| 0.1624...... | Arsenic...... | 0.2335 | |
| 0.5040...... | $Cl^3$.......... | 0.8886 | Trouvé. |
| 0.8288 | | 1.3556 | 1.4026 |

En faisant 1 atome a's = 37.5, la formule du chlorure d'arsenic serait :

$a's^2 Cl^3$

et nous aurions :

$$1 + \theta = \frac{1.4026}{0.8288} = 1.692$$

Par la seconde méthode, nous avions obtenu parmi les valeurs possibles de $1+\theta$ précisément celles que nous venons de trouver. Nous avons, en effet :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure d'arsenic...... | 8.449 | 5...6 | 1.689 | 1.408 |

La valeur 1.689 vérifie 1.692, et 1.408 vérifie 1.432. L'expérience seule nous permettra de choisir entre ces deux valeurs, et par conséquent entre les deux formules atomiques. En tous les cas, la formule $AsCl^3$ (As = 75) doit être rejetée comme étant en contradiction avec ce que l'on trouve pour la chaleur spécifique du chlorure d'arsenic.

---

DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS LE CHLORURE D'ÉTAIN — $SnCl^4$

Soit pour Sn.......... 0.2018
ou... 0.2335

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sn..... | 0.2335 | Sn..... | 0.2018 | |
| $Cl^4$..... | 1.1838 | $Cl^4$..... | 1.1848 | Trouvé. |
| | 1.4183 | | 1.3866 | 1.7278 |

Cette première constitution est inadmissible. Essayons les suivantes :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1624 | Étain...... | 0.2335 | | 0.1584 | Étain...... | 0.2018 | |
| 0.1624 | Étain...... | 0.2335 | | 0.1584 | Étain...... | 0.2018 | |
| 0.6680 | $Cl^4$........ | 1.1848 | ou | 0.1584 | Étain...... | 0.2018 | |
| 0.9928 | | 1.6518 | | 0.6680 | $Cl^4$........ | 1.1848 | Trouvé. |
| | | | | 1.1432 | | 1.7902 | 1.7278 |

Suivant l'une ou l'autre de ces chaleurs atomiques, on aura :

$$1 + \theta = \frac{1.7278}{0.9928} = 1.740$$

$$1 + \theta = \frac{1.7278}{1.1432} = 1.511$$

Si donc on pose sn = 59, sń = 39.33, les deux formules atomiques correspondantes sont :

$sn^2Cl^4$ ou $sń^3Cl^4$

Nous avons obtenu par la seconde méthode :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure d'étain....... | 10.408 | 6...7 | 1.735 | 1.487 |

Les deux valeurs précédentes de 1 + θ sont donc encore possibles. L'expérience seule nous permettra donc de choisir entre ces deux valeurs, et par suite d'adopter la chaleur atomique de l'étain et par suite son poids atomique. Quant au poids atomique Sn = 118, il est en contradiction avec la chaleur spécifique gazeuse du chlorure d'étain.

---

DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS LE CHLORURE DE TITANE $TiCl^4$

La chaleur moléculaire du chlorure de titane étant 1.7268, c'est-à-dire identique à celle du chlorure d'étain. Les résultats précédents s'appliquent entièrement au titane.

---

DÉTERMINATION DE 1 + θ DANS LE CHLORURE DE SILICIUM $SiCl^4$

Un fait que nous ferons tout d'abord remarquer, c'est que la chaleur moléculaire du chlorure de silicium est 1.5576. Il n'est donc pas permis, comme on le fait lorsqu'on prend les chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides, d'admettre arbitrairement, pour arriver au poids atomique du silicium, que cette chaleur spécifique est égale à celle des deux autres chlorures. Elle en diffère, en effet, de 1 chaleur atomique : 1.5576, au lieu de 1.7268.

En admettant pour le silicium l'une ou l'autre des chaleurs atomiques précédentes, on aura :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Si....... | 0.2335 | Si....... | 0.2018 | |
| $Cl^4$....... | 1.1848 | $Cl^4$..... | 1.1848 | Trouvé. |
| | 1.4183 | | 1.3866 | 1.5576 |

Ainsi, si la chaleur atomique est 0.2018 ou 0.2335, le nombre calculé par les formules précédentes ne satisfait pas du tout à l'expérience ; si l'on prend alors :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.1584 | Silicium...... | 0.2018 | |
| 0.1584 | Silicium........ | 0.2018 | |
| 0.6680 | $Cl^4$............ | 1.1848 | Trouvé. |
| 0.9848 | | 1.5884 | 1.5576 |

On a alors :

$$1 + \theta = \frac{1.5576}{0.9848} = 1.581$$

Si donc on pose si = 14, la formule atomique du chlorure de silicium devient :

$$si^2 Cl^4$$

Par la seconde méthode nous avons obtenu :

| | $2m(1+\theta)$ | $2m$ | $1+\theta_1$ | $1+\theta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Chlorure de silicium...... | 9.383 | 6...7 | 1.564 | 1.340 |

Le nombre 1.564 confirme la valeur 1.581, par suite la chaleur atomique du silicium, et enfin le poids atomique si = 14 qui résulte de la chaleur spécifique gazeuse du chlorure de silicium.

Les derniers résultats auxquels nous sommes arrivé sont trop importants pour que nous ne nous y arrêtions pas.

En nous reportant à la loi de Dulong, nous avons vu que la chaleur atomique vraie est proportionnelle (14.4) à 0.1660. Pour les corps suivants, nous avons obtenu les valeurs ci-dessous :

| H = 1 | O = 16 | Az = 14 | C = 12 | Cl = 35.5 | Br = 80 | S = 32 (Acide sulfureux, Acide sulfhydrique.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1676 | 0.1698 | 0.1677 | 0.1624 | 0.1655 | 0.1643 | 0.1584 |

La loi est bien évidente. Elle nous montre qu'aux poids atomiques précédents correspondent des chaleurs atomiques sensiblement égales et voisines de 14.4 × 0.1660. Si le chiffre 0.1660 était le même pour tous les composés, la loi de Dulong et Petit serait rigoureusement vérifiée.

Donc, d'après le tableau précédent, qui dit poids atomique dit chaleur atomique correspondante voisine de 0.1660. Comment donc interpréter les résultats suivants pour les chaleurs (atomiques?) déduites des composés que nous venons d'étudier ?

| S = 32 { $CS^2$ } | Ph = 31 { $PhCl^3$ } | As = 75 { $AsCl^3$ } | Sn = 118 { $SnCl^4$ } | Si = 28 { $SiCl^4$ } |
|---|---|---|---|---|
| 3 × 0.1584 | 2 × 0.1584 | 3 × 0.1584 ou 2 × 0.1624 | 3 × 0.1584 ou 2 × 0.1624 | 2 × 0.1584 |

Ainsi, l'acide sulfureux nous donne pour le soufre une chaleur atomique telle que celui-ci satisfait à la loi de Dulong en prenant S = 32 ; tandis que l'éther sulfhydrique, en donnant pour le soufre une chaleur atomique double, nous conduit à cette conséquence que, dans ce dernier composé, le poids atomique du soufre doit être moitié moindre pour que la loi de Dulong soit encore satisfaite.

On arrive à des résultats analogues pour le phosphore, l'arsenic, l'étain, le titane, le

silicium, en tant que composés chlorés. C'est là un fait très-important et qui méritait d'être signalé, car il tendrait à nous montrer que, parmi les corps simples, il en existe un certain nombre qui présentent plusieurs poids atomiques différents.

Avant de terminer, il nous reste à examiner l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques et à montrer que celle-ci ne saurait intervenir pour modifier les résultats auxquels nous sommes arrivé dans ce Mémoire.

L'examen de cette question est d'autant plus important que l'illustre auteur de la *Mécanique chimique*, dans une Note récente, semblait vouloir mettre sur le compte de la température les divergences très-grandes qui peuvent exister entre la chaleur spécifique d'un corps composé et la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments.

« En général (1) et toutes choses égales d'ailleurs, les gaz très-denses et formés d'un grand nombre de molécules participent déjà à quelques égards des propriétés des liquides, c'est-à-dire que les travaux intérieurs développés par la chaleur y sont notables et fort compliqués. Ainsi, les chaleurs spécifiques de tels gaz varient-elles avec la température, à la façon de celles des liquides tels que l'alcool, substance dont la chaleur spécifique devient double pendant l'intervalle compris entre 0 degré et 150 degrés. »

Il devient donc indispensable de nous reporter aux recherches de Regnault (2) sur les chaleurs spécifiques des gaz et des vapeurs.

Si l'on examine les chaleurs spécifiques de la vapeur d'éther, on trouve, d'après Regnault, les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| A 65 degrés............. | 0.47670 |
| A 229 — ............. | 0.48261 |

Voilà donc un corps dont la molécule est très-compliquée et qui cependant présente une chaleur spécifique sensiblement constante entre des limites de température considérables. Est-il utile de rechercher ce que deviendrait la chaleur spécifique de l'éther entre des limites plus étendues? Évidemment non, et Regnault ne l'a pas jugé nécessaire. Ce qu'il faut connaître, en effet, c'est la chaleur spécifique qui convient à un corps qui existe chimiquement, dont la densité de vapeur répond à 2 volumes.

Or, dans ces limites dans lesquelles on prendra ce corps, il suffira de prouver que sa chaleur spécifique reste sensiblement constante. Ceci a lieu pour l'éther. Et cependant la chaleur spécifique observée est de beaucoup inférieure à celle que l'on calcule en partant des éléments. On ne peut donc expliquer cette divergence par l'hypothèse d'une certaine variation de la chaleur spécifique en fonction de la température.

Ne peut-on considérer comme devenant invariable, avec l'accroissement de la température, la chaleur spécifique de la vapeur du sulfure de carbone?

| | | |
|---|---|---|
| 80 degrés........ | 147 degrés...... | 0.1534 |
| 80 — ........ | 192°.96......... | 0.1602 |
| 80 — ........ | 229°.62......... | 0.1613 |

Ce que nous disons de l'éther et du sulfure de carbone s'applique à tous les corps que Regnault a étudiés et pour lesquels il a déterminé la chaleur spécifique moyenne qui a lieu entre des limites de température de plus de 100 degrés. Entre ces limites, la variation de température est toujours faible, ainsi qu'on peut en juger d'après le tableau suivant que l'on doit à des recherches récentes de M. Eilhard Wiedmann (3).

La chaleur spécifique en poids à la température $t$ étant représentée par :

$$c = c_0 + 2\alpha t$$

les constantes $c_0$ et $\alpha$ ont les valeurs suivantes, d'après Wiedmann :

(1) Berthelot, *Revue scientifique*, 5 juillet 1879.
(2) Regnault, *Mémoires de l'Académie des sciences*, t. XXVI, 1862.
(3) *Archives des sciences physiques et naturelles.* Nouvelle période, t. LXII, 1878.

| | $c_0$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| Chloroforme................ | 0.1341 | 0.0000677 |
| Sulfure de carbone......... | 0.1315 | 0963 |
| Bromure d'éthyle.......... | 0.1354 | 1780 |
| Éther..................... | 0.3725 | 4268 |
| Acétone.................. | 0.2984 | 3869 |
| Éther acétique............ | 0.2738 | 4350 |
| Benzine.................. | 0.2237 | 5114 |

Est-il nécessaire de rappeler que, d'après Regnault, pour l'air, la chaleur spécifique reste absolument constante?

| | | |
|---|---|---|
| — 30 degrés | + 100 degrés......... | 0.23771 |
| 0 — | + 100 — ......... | 0.23761 |
| 0 — | + 200 — ......... | 0.23751 |

Pour l'hydrogène, la chaleur spécifique en poids entre 0 degré et 200 degrés étant égale à 3.4090 devient égale à 3.3996 pour des températures inférieures à 0 degré. Ainsi invariabilité de la chaleur spécifique avec la température pour les gaz parfaits, faible variabilité entre des limites très-étendues pour les vapeurs, lorsqu'on les prend à des températures assez élevées pour que ces vapeurs participent à la nature des gaz. Or, c'est dans ces conditions que Regnault s'est placé en satisfaisant en outre à cette autre condition que l'élévation de la température n'amenât aucun changement chimique dans la nature du corps.

L'invariabilité des chaleurs spécifiques une fois admise, leur détermination devient d'un grand secours pour la connaissance de l'état moléculaire des composés.

## CONCLUSION

Nous sommes arrivé au but que nous nous étions proposé, de déterminer le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.

Pour cela, nous avons dû montrer que la méthode indiquée par Clausius ne pouvait conduire qu'à des résultats déjà inexacts pour les corps les plus simples et, à plus forte raison, pour les composés complexes.

Nous avons alors adopté une autre marche, basée sur la connaissance de la constitution même des corps que les synthèses chimiques permettaient de prévoir.

Nous avons montré que les combinaisons des métalloïdes entre eux, sauf l'hydrogène, s'effectuaient sans perte de chaleur atomique. Au contraire, celles dans lesquelles se trouvent plus de 2 atomes d'hydrogène ont toujours lieu avec une perte de chaleur atomique qui dépend du nombre des atomes de ce métalloïde qui interviennent pour former des composés se conduisant comme de véritables radicaux.

En introduisant le seul radical $CH^2$, nous avons pu, dans tous les cas, calculer les chaleurs spécifiques des composés et montrer que les nombres ainsi obtenus étaient conformes à ceux que donnait l'observation, tandis qu'en introduisant les radicaux usuels des atomistes, les nombres ont toujours été différents.

L'existence du radical $CH^2$ n'est pas moins démontrée par les réactions chimiques. En soumettant l'éthylène à l'oxydation à une température convenable, on obtient, en effet, de l'aldéhyde formique :

$$C^2H^4 + O^2 = 2CH^2O.$$

Connaissant maintenant pour tous les corps dont Regnault a étudié les chaleurs spécifiques à pression constante, le rapport $1 + \theta$, nous pouvons appliquer la formule :

$$P = 2m \cdot \frac{1 + \theta}{1.407} \cdot \frac{3.409}{c}$$

En montrant la relation très-approchée qui existe entre les poids moléculaires théoriques et ceux que l'on calcule à l'aide des rapports $1 + \theta$ et des facteurs $2m$, nous conclurons que la loi de Wœstynn est inexacte.

| | $c$ | $\frac{3.409}{c}$ | $1 + \theta$ | $2m$ | Demi-poids moléculaire calculé. | Demi-poids moléculaire théorique. | Nombre des atome |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Brome | 0.0555 | 61.2 | 1.850 | 2 | 80.46 | 80 | 2 |
| Chlore | 0.1210 | 28.2 | 1.789 | 2 | 35.86 | 35.5 | 2 |
| Protoxyde d'azote | 0.2238 | 15.2 | 1.364 | 3 | 22.09 | 22 | 3 |
| Bioxyde d'azote | 0.2315 | 14.7 | 1.425 | 2 | 14.88 | 15 | 2 |
| Acide sulfureux | 0.1544 | 22.0 | 1.374 | 3 | 32.22 | 32 | 3 |
| — chlorhydrique | 0.1845 | 18.4 | 1.401 | 2 | 18.32 | 18.25 | 2 |
| — sulfhydrique | 0.2431 | 14.0 | 1.394 | $\frac{5}{2}$ | 17.34 | 17 | 3 |
| Gaz ammoniac | 0.5083 | 6.70 | 1.429 | $\frac{5}{2}$ | 8.5 | 8.5 | 4 |
| Hydrogène protocarboné | 0.5929 | 5.74 | 1.316 | 3 | 8.05 | 8 | 5 |
| Eau | 0.4805 | 7.1 | 1.419 | $\frac{5}{2}$ | 8.95 | 9 | 3 |
| Sulfure de carbone | 0.1570 | 21.7 | 1.299 | 4 | 40.06 | 38 | 3 |
| Alcool | 0.4534 | 7.5 | 1.325 | $\frac{15}{2}$ | 22.95 | 23 | 9 |
| Éther | 0.4810 | 7.1 | 1.345 | 11 | 37.29 | 37 | 15 |
| Éther chlorhydrique | 0.2737 | 12.4 | 1.227 | 6 | 32.43 | 32.25 | 8 |
| — bromhydrique | 0.1816 | 18.7 | 1.366 | 6 | 54.45 | 54.5 | 8 |
| — sulfhydrique | 0.4005 | 8.5 | 1.276 | 12 | 46.25 | 45 | 15 |
| — cyanhydrique | 0.4261 | 8.0 | 1.430 | 7 | 28.45 | 27.5 | 9 |
| Chloroforme | 0.1566 | 21.7 | 1.564 | 5 | 60.30 | 59.75 | 5 |
| Liqueur des Hollandais | 0.2293 | 14.8 | 1.367 | 7 | 50.29 | 49.5 | 8 |
| Éther acétique | 0.4008 | 8.5 | 1.332 | 11 | 44.22 | 44 | 14 |
| Acétone | 0.4125 | 8.3 | 1.255 | 8 | 29.60 | 29 | 10 |
| Benzine | 0.3754 | 9.1 | 1.367 | 9 | 39.78 | 39 | 12 |
| Essence de térébenthine | 0.5061 | 6.7 | 1.362 | 21 | 68 | 68 | 26 |
| Protochlorure phosphoreux | 0.1346 | 25.0 | 1.556 | 5 | 69.1 | 68.75 | 4 |
| Chlorure d'arsenic | 0.1122 | 30.3 | 1.692 | 5 | 91.07 | 90.75 | 4 |
| — de silicium | 0.1329 | 25.6 | 1.581 | 6 | 86.28 | 85 | 5 |
| — d'étain | 0.0939 | 36.3 | 1.740 | 6 | 134.67 | 130 | 5 |
| — de titane | 0.1263 | 26.9 | 1.740 | 6 | 99.75 | 95 | 5 |

Pour que la loi de Wœstynn se trouvât vérifiée, il faudrait que les chiffres qui indiquent le nombre des atomes fussent respectivement égaux aux nombres caractéristiques $2m$. Or, comme on peut le voir, ceci ne se vérifie que rarement. L'hypothèse faite par Wœstynn pour établir sa formule était donc fausse, comme le montrait surabondamment la chaleur spécifique de l'éthylène déterminée bien longtemps avant que ce physicien eût songé à établir la loi qui porte son nom.

Non-seulement cette hypothèse était inexacte, mais elle masquait par là même un phénomène très-important, la perte d'un certain nombre de chaleurs atomiques dans toutes les combinaisons où il entre plus de 2 atomes d'hydrogène. C'est ce que nous avons fait ressortir amplement dans ce travail.

# L'ÉLECTRICITÉ AU SERVICE DE LA VIE

Au moment où l'attention générale est forcément appelée, par des expériences d'éclairage et des essais de moteurs divers, sur le merveilleux concours que la civilisation obtient déjà, mais surtout semble en droit d'attendre prochainement de l'électricité, il nous paraît intéressant de faire connaître les idées très-complètes émises à ce sujet par un des maîtres de la science actuelle, M. le docteur Werner Siemens, dans une conférence faite devant l'assemblée générale des naturalistes allemands tenue à Bade au mois d'octobre dernier. Voici la traduction que M. Ed. Rau, ingénieur à Bruxelles, a faite avec l'assentiment de l'auteur.

« Il peut sembler étrange que dans cette assemblée, vouée à des aspirations scientifiques, j'entreprenne de traiter un sujet qui, intitulé : *l'Électricité au service de la vie,* paraîtrait appartenir plutôt au domaine technique qu'à celui de la science pure.

Et cependant, Messieurs, il y a bien des années, en d'autres lieux, consacrés, selon l'expression de mon cher ami de jeunesse, Dubois-Reymond, « au développement de l'investigation scientifique pour elle-même, » j'ai déjà dit, et cela dans mon discours d'inauguration, que la véritable destinée de la science consiste à rehausser le trésor du savoir et de la puissance de l'humanité entière et à conduire ainsi cette dernière à un degré plus élevé de civilisation.

Il peut donc parfaitement convenir à une assemblée scientifique de regarder de temps à autre ce qui se passe dans la vie réelle et de se réjouir des résultats acquis dans ce sens par l'investigation scientifique réunie à l'activité pratique productrice.

Je ne voudrais pas toutefois que l'on pût croire que je n'apprécie la valeur des investigations que par la mesure de l'avantage pratique qu'elles procurent.

Toute nouvelle idée, tout phénomène nouvellement reconnu, toute compréhension meilleure, constituent un accroissement de ce grand trésor, la science, qui forme la seule propriété de valeur vraiment précieuse de l'humanité.

L'aspiration d'augmenter cette richesse sans préoccupation du bénéfice direct à en retirer a de tout temps formé un titre de gloire pour la science allemande et il faut espérer qu'il en sera toujours ainsi. On ne peut jamais prévoir si une augmentation insignifiante de nos connaissances n'acquerra pas, tôt ou tard, une grande importance.

Qui eût pu se douter, à l'époque de l'observation modeste faite par Galvani, qu'une patte de grenouille mise, dans certaines conditions, en contact avec une grille en fer, formerait le point de départ pour la découverte d'une puissante force de la nature laquelle, après un court délai, est venue modifier les conditions d'existence de l'humanité et reculer les limites de sa puissance dominatrice sur ces mêmes forces au-delà de bornes inappréciables encore.

Nos pères étaient des contemporains de Galvani et de Volta, ils ont donc vu le berceau du galvanisme et à l'heure actuelle il n'existe presque plus un seul domaine étendu de la vie sur lequel le courant électrique n'exerce son effet transformateur, ou du moins n'intervienne comme auxiliaire ou vivificateur. Je n'ai nullement l'intention de vous fatiguer par la description de toutes les applications du courant électrique à des lois pratiques et encore moins d'en retracer l'histoire, mais une récapitulation abrégée de leur multiplicité et des résultats poursuivis réalisés dans les diverses périodes de leur développement sera de circonstance, attendu que l'on est généralement enclin à considérer comme sous-entendu et tout naturel ce que l'on a toujours devant les yeux et que l'on se souvient à peine de l'époque où cela n'existait pas.

Quelle est la personne, aujourd'hui, qui trouve encore surprenant de recevoir par le télégraphe, en peu de minutes ou d'heures, des nouvelles impatiemment attendues d'amis lointains, ou de rencontrer, en parcourant les journaux, un résumé quotidien de tous les événements importants survenus le jour même ou la veille dans tous les pays du globe ?

Qui, je vous le demande, s'étonne encore de voir le courant électrique servir à précipiter à l'état solide les métaux hors de leurs solutions?

Et cependant, certains d'entre nous, plus avancés en âge, se rappellent encore leur admiration respectueuse pour l'action mystérieuse des forces de la nature, lorsque, la première fois, ils furent témoins d'une correspondance télégraphique avec un endroit éloigné, ou bien lorsqu'ils purent observer comment, sous leurs yeux, un métal grossier se trouvait, en peu d'instants, recouvert d'une enveloppe solide d'or brillant.

Notre jeunesse considère la télégraphie et la galvanoplastie, ainsi que la machine à vapeur et le chemin de fer, comme des choses habituelles et dont l'existence s'entend d'elle-même, de même que la génération qui a vu naître ces merveilles, ou a pris une part active à leur création, envisageait dans sa jeunesse, d'une façon analogue, l'invention de la poudre à tirer et celle de l'imprimerie.

On serait vraiment porté à plaindre la jeunesse de ce quelle n'ait pu assister à ce développement créateur si l'on ne devait plutôt l'envier de la perspective à elle réservée de coopérer à la création des merveilles qui doivent éclore des grains semés par nous. Déjà, bientôt après que Volta eut découvert la base de nos notions actuelles du courant électrique et trouvé le moyen de l'établir par la construction de la pile de Volta, dénommée par lui un courant électrique permanent, des esprits inventifs commencèrent à rechercher l'utilisation de cette nouvelle force miraculeuse.

Dès l'année 1808, le docteur Soemmering en proposa l'emploi pour le télégraphe et construisit un modèle capable de remplir ce but.

Il fallut encore, il est vrai, de longues années de travaux scientifiques sérieux, pour introduire son projet dans la pratique.

Pour que sa conception hardie devînt une réalité tangible, il fallut qu'après, indépendamment des propriétés physiologiques, des effets chimiques et thermiques du courant, son action au loin eût été découverte par Oerstedt, et ces principes mieux approfondis par des hommes comme Ampère, Schweigger, Arago, Faraday, Gauss et Weber, Wheatstone, Lenz et Jacobi, Poggendorf, Dove et bien d'autres. Mais quoique les télégraphes réellement établis au commencement de l'année 1830, par Gauss et Weber à Goettingue, et par Steinheil près de Munich aient bien fonctionné, il s'est passé encore une dizaine d'années avant que l'esprit pratique des Américains et des Anglais ait effectivement créé la télégraphie.

C'est à partir de ce moment, depuis environ trente ans, que la télégraphie a pris le développement rapide qui l'a conduite à son importance élevée actuellement dans les sociétés civilisées.

Tous les peuples prennent part à la course engagée dans ce domaine, et notre patrie allemande au premier rang.

On voit le mieux jusqu'à quel point la télégraphie est devenue un moyen de communication indispensable, lorsque des perturbations atmosphériques ou autres occasionnent une interruption prolongée dans le service des télégraphes. Cela est ressenti comme une calamité à peine supportable et d'innombrables intérêts se trouvent sérieusement atteints.

Et malgré cela, le développement observé jusqu'ici est une garantie du fait que nous ne vivons qu'à l'origine de l'ère des télégraphes.

Le téléphone, inventé tout récemment, est venu donner au télégraphe, qui jusqu'alors indiquait, écrivait, imprimait et dessinait, la faculté de transmettre directement la voix humaine.

Mais la télégraphie, dans une acception plus étendue du terme, n'est pas limitée à la seule transmission des communications.

La faculté fournie par le courant électrique de pouvoir, sans perte de temps appréciable, produire au loin un effet mécanique, lui a imposé un grand nombre d'emplois différents.

Le télégraphe des chemins de fer dirige la marche des trains; des appareils à signaux électriques les protègent, eux, le public, contre des dangers de tout genre.

Les appareils du Block-Système augmentent la capacité d'exploitation des chemins de

fer, les blocks des stations conduisent en sécurité les trains à travers le dédale des voies et des excentriques en empêchant des déraillements et des collisions, que des erreurs ou la négligence pourraient, sans cela, provoquer. La sonnette électrique remplace de plus en plus le timbre mécanique, incommode et incertain, et cela aussi bien dans les habitations que dans les usines et dans les mines.

L'avertisseur d'incendie annonce l'incendie naissant et encore facile à éteindre; de même que l'effraction tentée par un voleur donne lieu à une annonce télégraphique automatique.

Le télégraphe militaire dirige le mouvement et l'approvisionnement de l'armée, et le télégraphe d'avant-postes relie d'une façon permanente et directe les antennes extrêmes: les avant-postes avec le commandement.

Le télémètre électrique informe les batteries de la distance et de la position des vaisseaux ennemis, et indique le moment où le feu doit être mis électriquement à la torpille qui doit leur porter la destruction.

Le courant électrique détermine la vitesse acquise par le projectile dans l'air et son accroissement de vitesse dans chaque partie du canon.

Le télégraphe des Bourses apporte d'une façon continue au banquier, sur son bureau tout imprimé et sans coopération aucune de sa part, le cours de toutes les places et les événements politiques importants.

L'approche lente d'une tempête orageuse est annoncée par le télégraphe au navigateur et à l'agriculteur :

L'indicateur électrique de niveau d'eau informe la station des pompes alimentaires de la hauteur du niveau de l'eau dans le réservoir, et le marin de la hauteur de la marée à l'écluse à franchir.

Le révélateur électrique de grisou prévient les dangers d'explosion. — Bref: quel que soit le côté où l'on dirige les regards, partout on rencontre le courant électrique à titre d'auxiliaire ou de protecteur.

Les médecins se servent du courant électrique pour guérir des souffrances humaines et font des opérations non sanglantes au moyen de fils rougis par l'électricité; le houilleur, le mineur, fait sauter sa mine au moyen de piles galvaniques ou de l'exploseur magnéto-électrique ou dynamo-électrique.

L'industriel s'occupant de galvanoplastie abandonne au courant électrique le soin de remplir ses moules de métal solide; le courant électrique fait la gravure, la dorure, l'argenture, le cuivrage et le nickelage.

Le chimiste s'en sert dans l'exécution de ses analyses, et le physicien a recours à lui dans d'innombrables instruments et dispositifs utilisés dans ses recherches scientifiques.

Dans toutes les applications que nous venons de passer en revue, l'on ne demande pas au courant électrique un grand effet dynamique, et les piles galvaniques successivement perfectionnées ou les inducteurs à aimant suffisent pour produire le courant nécessaire.

Mais vint alors l'idée de franchir ces limites et de faire exécuter par le courant électrique des efforts plus considérables. Parmi ces derniers problèmes se trouve la production de la lumière électrique.

En rompant subitement la continuation d'un conducteur parcouru par le courant électrique, l'on obtient à l'endroit de sa rupture une étincelle brillante.

Si le courant et la tension électrique qui l'a fait naître est suffisament fort et la distance entre les deux bouts du conducteur rompu n'est pas trop grande, le courant continue à exister et l'espace d'air interposé est rempli par un phénomène lumineux brillant et continu, l'arc de Davy, qui rétablit derechef la continuité conductrice.

L'arc lumineux est surtout brillant et éclairant, lorsque les bouts des conducteurs sont constitués par des charbons.

Cette lumière électrique a longtemps occupé les savants et les ingénieurs, et a trouvé de multiples applications. Mais pour la produire, il fallait recourir à l'emploi de piles galvaniques composées d'nn grand nombre d'éléments, coûteux comme mise de fonds et comme entretien, difficiles à installer et donnant lieu à des émanations nuisibles.

L'usage de la lumière électrique est donc resté très-limité pendant un demi-siècle.

La construction et l'emploi de grandes machines magnéto-électriques sur lesquelles je reviendrai plus loin n'a également modifié cet état de choses que dans une faible mesure.

Il en était de même en ce qui concernait les travaux exigeant de la force ou la transmission de cette dernière à faire exécuter par le courant électrique.

Un grand nombre de constructeurs, parmi lesquels je ne citerai que Jacobi, à Saint-Pétersbourg, et l'Américain Page, s'étaient occupés de la construction de machines plus puissantes, utilisant l'électricité comme force motrice.

La défunte Diète, de la Confédération allemande avait même offert une récompense nationale pour la construction parfaite d'une semblable machine.

Tous ces efforts sont venus sombrer par le fait du coût et de la difficulté présentés par la production des courants énergiques nécessaires.

Page a réussi, il est vrai, à construire une machine électrique pouvant faire un travail de plusieurs chevaux, et Jacobi a navigué sur la Néva, dans un bateau mû par l'électricité, mais ce dernier déclara finalement, et en se basant sur ses propres expériences, que le problème était insoluble, pour cette raison que la production du courant électrique par les piles galvaniques était trop coûteuse, et aussi parce que par l'effort antagoniste émanant de la machine électrique pendant son fonctionnement, l'effet utile de la pile se trouvait trop diminué.

Nous devons arriver au même jugement par la loi de Mayer-Helmholtz, sur la conservation de la force. D'après cette loi, tout travail est un équivalent du calorique consumé à sa production.

Dans la machine à vapeur, ce calorique est produit par la combustion du charbon, dans la machine électrique, par la combustion du zinc dans l'acide nitrique ou dans tout autre liquide oxydant.

Mais ce dernier combustible est infiniment plus coûteux que la houille.

Nous devons donc renoncer à la production directe, par l'électricité, de grands efforts, tant que la science n'aura pas frayé des voies entièrement nouvelles, qui nous conduiraient à pouvoir produire directement et à bon compte de forts courants électriques.

Mais, tout en étant réduits pour la première production des forces motrices aux machines caloriques, qui transforment la chaleur en travail, soit directement. soit par l'intermédiaire de la vapeur d'eau ; ou bien encore à l'usage de forces naturelles qui se présentent dans la nature, une question vient se poser : ne pouvons-nous pas utiliser ces forces, pour créer avantageusement de forts courants électriques, lesquels à leur tour serviraient à produire la lumière électrique, les décompositions galvaniques, et à transmettre la force à des endroits éloignés ?

En effet, cela est réalisable, et a été fait depuis un certain temps à l'aide des machines magnéto-électriques.

La machine magnéto-électrique repose en principe sur l'induction découverte par Faraday, c'est-à-dire sur le fait que, si l'on approche d'un conducteur dans lequel circule un courant, un autre conducteur formant un circuit complet, il naît dans ce dernier, lors du rapprochement, un courant de sens opposé au premier, alors que, pendant l'éloignement, le même conducteur indique l'existence d'un courant de sens identique à celui qui existe dans le conducteur excitateur.

Le même phénomène a lieu si le premier conducteur est remplacé par un aimant, duquel l'on rapproche ou éloigne le second conducteur.

Comme il y a attraction entre courants de sens opposé, et répulsion entre courants de même sens, le rapprochement ou l'éloignement du conducteur induit de celui parcouru d'une façon permanente par le courant ou de l'aimant qui le remplace, donna lieu à une consommation de travail équivalente au courant produit.

On a appelé les machines basées sur ce principe, et produisant des courants électriques, des machines magnéto-électriques, pour les distinguer des machines électro-magnétiques.

Alors que dans les premières on produit le courant électrique au moyen de magnétisme

existant, dans les dernières, au contraire, on obtient de la force motrice (travail) à l'aide d'un courant existant.

Les générateurs de courants magnéto-électriques ont été exécutés dans les formes très-nombreuses et très-variées et elles constituent un des principaux auxiliaires de la technique électrique.

On a même réussi à construire des machines magnéto-électriques d'une force assez considérable pour permettre la production de lumière électrique par les courants fournis par elles. Cependant, ces machines ont un inconvénient qui limite leur emploi.

Les aimants en acier, comparés aux électro-aimants, ne sont susceptibles que d'une aimantation faible et, de plus, ils s'affaiblissent réciproquement, étant rapprochés entre eux par leurs pôles de même nom ou combinés à plusieurs dans le but de constituer un aimant plus grand.

Les machines magnéto-électriques doivent, par conséquent, si elles ont à fournir des courants énergiques, être exécutées en de très-grandes dimensions, ce qui les rend volumineuses et coûteuses à la fois.

De plus, un nombre élevé d'aimants voisins les uns des autres, par le temps et les chocs inévitables auxquels ils sont soumis, perdent leur magnétisme.

Quelle que puisse donc être l'utilité et l'indispensabilité des machines magnéto-électriques pour la production de courants faibles, elles ne conviennent pas pour l'obtention de courants aussi forts que les exigent la lumière électrique, la transmisson de la force motrice et l'emploi à des buts métallurgiques.

Un premier pas remarquable dans cet ordre d'idées est dû au constructeur anglais Wilde, lequel combina une petite machine magnéto-électrique avec une autre plus grande en substituant dans cette dernière un grand électro-aimant aux aimants en acier.

Il fit usage pour cela de mon système de machines magnéto-électriques, dans lesquelles l'organe mû affecte la forme d'un cylindre tournant sur son axe (armature double T).

En faisant tourner les deux cylindres et en conduisant les courants de la machine magnéto-électrique, redressés au préalable, à travers les spires de l'électro-aimant immobile de la grande machine, cette dernière fournit des courants très-forts, qui furent aussi utilisés par Wilde à la production de la lumière électrique et à la précipitation en grand de dépôts de cuivre.

J'ai réussi à résoudre le problème de la production certaine et économique de forts courants électriques d'une autre manière, et cela en supprimant complétement les aimants en acier.

Le principe sur lequel sont fondées ces machines est celui sur lequel reposent les machines à électricité statique de Foepler et de Holtz, savoir le renforcement de la cause de la tension électrique, par son effet.

En supposant, dans une machine magnéto-électrique, les aimants en acier remplacés par des électro-aimants, et les courants de l'organe mobile de la machine redressés par le commutateur, conduits par les spires de l'électro-aimant qui remplace l'aimant en acier, de façon que ces courants renforcent le magnétisme dans le sens voulu, le magnétisme ainsi augmenté devra, à son tour, provoquer des courants plus forts et ainsi de suite, et la rotation uniforme persistante, jusqu'à ce que le maximum d'aimantation du fer soit atteint, ou la machine détruite par une trop grande production de chaleur dans ses fils. Il suffira, pour la mise en train de ce renforcement d'effet, d'un très-faible degré de magnétisme dans les électro-aimants immobile.

Non-seulement le magnétisme rémanent contenu dans le fer le plus doux est suffisant pour la mise en train immédiate de la machine, mais encore cet effet pour des machines nouvellement construites, est déjà produit par le magnétisme terrestre.

Dans la première communication, faite par moi à l'académie des sciences de Berlin, en janvier 1867, relativement au principe fondamental de ces machines, je les ai appelées des machines dynamo-électriques, afin d'indiquer qu'elles transforment le travail en courants électriques directement, c'est-à-dire sans l'auxiliaire d'aimants permanents. Comme toute machine électro-magnétique, lorsqu'elle fonctionne, ainsi que cela a été dit plus

haut, produit des courants contraires affaiblissant le courant électrique qui fait mouvoir la machine, et que le sens de ces courants est indépendant de celui selon lequel tourne la machine, il faut que la rotation de la machine dans le sens opposé renforce au contraire le courant moteur.

Il en résulte qu'à la vérité chaque machine électro-magnétique, dès qu'on l'a fait tourner à rebours, devient une machine dynamo-électrique.

Le fait, qu'eu égard à cette circonstance l'on ne soit pas depuis longtemps, par hasard, tombé sur la production dynamo-électrique du courant s'explique par cette considération, qu'il y a des conditions spéciales à remplir dans les constructions des machines électro-magnétiques, pour les rendre efficaces comme machines dynamo-électriques.

Au début, de semblables machines dynamo-électriques furent construites avec armatures cylindriques tournantes, dont il a été fait mention plus haut. Mais le fer de ces armatures, par le rapide et énergique changement des pôles, s'échauffait fortement.

Plus tard, Gramme et Von Hefner-Alteneck ont construit des machines perfectionnées dans lesquelles cet inconvénient n'existe plus.

Dans ces machines, d'un usage général actuel à quelques modifications insignifiantes près, il n'existe plus de redressement spécial des courants induits alternatifs, comme cela avait lieu dans les anciennes machines magnéto-électriques ou dynamo-électriques, mais, au contraire, les courants alternatifs obtenus dans une série continue de spirales d'induction viennent, par des conducteurs ramifiés, se combiner en un courant continu du même sens.

J'avais déjà appliqué une combinaison analogue dans un conducteur voltaïque figurant à la première exposition de Paris, en 1855, et lequel, actuellement, fait partie de la collection historique du musée postal à Berlin. Cette machine, surnommée à cause de sa forme machine à plateaux, servait à produire, à l'aide d'un petit nombre d'éléments de pile, des courants de forte tension tels qu'il les faut pour desservir de longues lignes télégraphiques.

La machine Gramme, dans tous ses détails principaux, est identique à la machine électro-magnétique construite par le professeur Pacinolli, machine que Gramme, en la faisant tourner à rebours, a convertie en un générateur de courants dynamo-électriques.

Elle se compose d'un anneau en fer recouvert de fils isolés, lequel tourne entre les pôles d'un fort électro-aimant. L'enveloppe de fils isolés renfermée en elle-même est divisée en un certain nombre de parties égales, et munie, aux points des divisions, de contacts venant toucher, pendant la rotation, deux contacts à ressorts fixes placés l'un diamétralement en opposition avec l'autre.

Si ces contacts se trouvent placés normalement sur la ligne reliant les pôles de l'aimant et s'ils forment les points extrêmes d'une branche de ramification, cette dernière, comme dans la machine à plateau, recueillera, sous forme d'un courant continu, les courants à sens opposé, induits dans les deux moitiés des spires de l'anneau.

La construction de Von Hefner se distingue de la construction Paunoli-Gramme principalement en ce sens, que la première, contrairement à ces dernières, ne fait pas usage d'un anneau à enveloppe de fils, mais d'un cylindre creux ou plein en fer, qui n'est entouré qu'à sa surface extérieure de spires longitudinales ramenées sur elles-mêmes.

Les diverses sections de ces spires extérieures se trouvent combinées avec les contacts frotteurs diamétralement opposés les uns aux autres, de façon que tous les courants induits dans ces mêmes spires se présentent dans le fil constituant la ramification comme un courant continu. Cela est assez difficile à expliquer sans le secours du dessin.

La construction Von Hefner offre ce grand avantage sur la disposition Paunolli-Gramme que la majeure partie des fils formant les spires est soumise à l'induction, lorsque, dans la construction Gramme, le fil est placé à l'extérieur de l'anneau seulement.

Donc, environ la moitié du fil total est seule rendue efficace. Je me suis plus particulièrement arrêté à l'étude des machines dynamo-électriques sous leurs diverses formes, parce qu'elles constituent la transition vers un développement ultérieur grandiose des services rendus à l'humanité par l'électricité.

Ainsi que je l'avais déjà indiqué à ma première mention du principe des machines dynamo-électriques, elles fournissent la possibilité de convertir du travail, de n'importe quelle importance, en courant électrique, afin d'utiliser ce dernier à l'éclairage électrique, à des procédés métallurgiques, à la transmission de la force motrice, et peut-être, dans l'avenir, à d'autres buts encore inconnus pour le moment.

Il a fallu, il est vrai, depuis, une période de travaux de douze années pour vaincre les difficultés qui s'opposaient à la production et à l'emploi certain de ces courants énergiques, et il faudra encore consacrer bien du travail et de l'argent pour réaliser les progrès ultérieurs nécessaires.

Nous pouvons cependant avancer dès à présent avec confiance que nous possédons dans la machine dynamo-électrique un auxiliaire important pour l'utilisation des forces de la nature. Cela ressort, du reste, d'une façon frappante, des progrès réalisés tout récemment dans l'éclairage électrique.

On ne construit presque plus, un phare important sans lumière électrique.

C'est au moyen de la lumière électrique que les grands navires, pendant la nuit et par les temps de brouillards, cherchent à reconnaître les rochers dangereux et les bâtiments venant à leur rencontre.

Au moyen de la lumière électrique également, les grands bateaux de touage sont à même de suivre leurs eaux la nuit sur les rivières et les canaux.

La lumière électrique éclaire beaucoup d'ateliers, de chantiers et de vastes halles.

Elle joue un rôle important aussi bien dans la guerre offensive que dans la guerre défensive,et elle s'est créé un vaste champ d'applications, partout où sa grande clarté, d'une blancheur éblouissante, son pouvoir calorique relativement faible et l'absence de produits de combustion nuisibles sont considérés avant tout.

Juqu'à une époque récente, il existait encore un grand empêchement à l'extension plus générale de la lumière électrique, savoir, sa faible divisibilité.

Il n'était pas possible jusque-là d'établir plus d'un arc lumineux dans un même circuit conducteur du courant. Cela s'explique par le fait que le réglage du mécanisme qui commande l'écartement des points de charbons, entre lesquels se forme la lumière électrique, est activé par l'intensité de courant dominant dans ce circuit.

Lorsque l'arc lumineux de Davy, par la combustion, augmente de longueur, sa résistance augmente également, l'intensité du courant dans le circuit diminue, et c'est alors que le mécanisme de la lampe effectue le rapprochement correspondant des charbons.

Si plusieurs arcs lumineux se trouvent réunis dans un même circuit, son intensité de courant dépend de la somme des résistances de tous les arcs lumineux.

L'intensité du courant ne peut donc plus être utilisée au réglage des longueurs d'arc pour les arcs lumineux individuellement.

Pour remédier à cet inconvénient et rendre possible une division illimitée de la lumière électrique, l'on a différemment et jusqu'à ces derniers temps essayé d'employer comme sources de lumière en remplacement de l'arc lumineux, de minces baguettes de charbon ou de métal rendues incandescentes par le courant électrique.

Mais la lumière ainsi obtenue est relativement très-faible, absorbe beaucoup de courant, partant beaucoup de travail, et peut à peine être appelée de la lumière électrique.

Un premier pas important vers la division de l'arc lumineux fut fait par Jablochkoff.

Ce dernier juxtapose deux baguettes de charbon parallèlement entre elles, en remplissant l'intervalle de plâtre ou d'une autre substance difficilement fusible.

On pouvait intercaler quatre à six de ces « bougies électriques » dans un même circuit conducteur, attendu que la longueur de l'arc en ce cas était déterminée pour toutes.

Afin de réaliser une combustion uniforme pour les deux charbons, on fit usage de courants alternatifs et non pas de courants de même sens, ainsi que cela avait du reste été le cas précédemment, lorsque l'on se servait des machines magnéto-électriques pour produire de la lumière.

Ces bougies électriques ont puissamment contribué à l'extension de l'éclairage électrique, mais elles ne remplissent leur but qu'imparfaitement, pour la raison que toutes les bou-

gies s'éteignent du moment que l'une d'entre elles manque ou rate, pour une cause quelconque, et parce que la lumière alors ne se rallume pas automatiquement, comme cela a lieu avec l'emploi des lampes électriques.

La solution du problème de la division de l'arc lumineux électrique, avec emploi de mécanismes réglant les longueurs des arcs, était réservée à une date toute récente.

Par cela, le principal obstacle rencontré encore pour l'emploi plus général de l'éclairage électrique se trouvait écarté.

Ce réglage est basé sur l'application d'une dérivation jointe à chaque arc lumineux. Dans une ramification de courants, le courant de l'une des branches devient d'autant plus intense que la résistance de l'autre branche augmente.

Si maintenant la lampe est construite de telle sorte qu'un renforcement du courant dans le circuit dérivé de l'arc lumineux effectue le rapprochement des points de charbons, cela doit également se produire par la suite d'un allongement de l'arc lumineux qui survivait et par conséquent chaque arc est maintenu à une longueur normale.

J'avais déjà reconnu, précédemment, la possibilité d'employer une dérivation au réglage de l'arc lumineux, et j'en ai même fait usage pour la construction de lampes électriques. Toutefois, nous sommes redevable à M. Von Hefner, déjà nommé et chef du bureau de construction de Siemens et Halske, de la construction réussie d'une lampe, qui, à l'aide d'un effet différentiel entre le courant principal et le courant dérivé, résout le problème d'une façon parfaite et très-simple à la fois. C'est au moyen de semblables lampes que la « Kaisergalenie » à Berlin, à titre d'annexe à l'exposition industrielle de cette ville, fut éclairée en premier lieu pendant toute la durée de l'exposition.

Des éclairages semblables sont aussi établis dans la halle à voyageurs de la gare de l'Est, dans les salles du Reichstag, à Berlin, dans la nouvelle gare de Munich et dans plusieurs édifices particuliers. On a reconnu, par ces applications, que les frais d'éclairage de vastes locaux convenables pour une clarté sur le sol, triple environ, ne dépassent pas la dépense à laquelle donne lieu l'éclairage au gaz, et cela même avec l'emploi d'un moteur à gaz pour activer l'éclairage électrique.

Je tiens cependant à faire remarquer ici que malgré cela la lumière électrique ne détrônera jamais la lumière du gaz.

La grande facilité, la propreté, la divisibilité illimitée de la lumière du gaz, ainsi que ses propriétés caloriques, lui assureront la préférence sur l'électricité, partout où la grande clarté à obtenir par l'éclairage électrique, la blancheur pure de sa lumière, le faible échauffement et l'absence d'impuretés dégagées par la combustion du gaz ne militent pas d'une façon décisive en faveur de l'application de l'éclairage électrique.

L'emploi de l'électricité à la transmission de la force motrice à distance et aux transformations chimiques qui se présentent en métallurgie et dans les grandes industries embrassant les produits chimiques est bien moins développé que ne l'est l'application de forts courants à l'éclairage.

MM. Siemens et Halske ont fait figurer à l'exposition industrielle de Berlin deux spécimens de transmission de force motrice au moyen de machines électro-dynamiques.

Un grand métier à tisser et plusieurs petites machines sont mus par une machine électro-dynamique, activée par une machine dynamo-électrique identique à la première, sauf la position de ses contacts à ressorts ; cette dernière, installée dans la galerie des machines, est reliée à la première par des conduits de fils.

De plus, il a été établi une voie ferrée complète, à petit écartement, ayant 300 mètres de développement total, sur laquelle circule une petite locomotive électrique remorquant trois voitures à voyageurs à une vitesse de 3 à 4 mètres par seconde.

Les rails de roulement de la voie forment l'un des conducteurs communiquant avec la machine dynamo-électrique, d'un modèle plus grand, installée dans la galerie des machines, alors qu'un seul rail central établi entre les rails de roulement et sans contact métallique avec ces derniers, forme le bout de l'autre conducteur.

La locomotive se compose principalement d'une machine semblable à celle fournissant les courants, dont l'un des bouts de fils, par l'intermédiaire des roues mêmes de la loco-

motive, est relié avec les rails de roulement, alors que l'autre bout, au moyen d'un dispositif établissant un contact, communique avec le rail central.

En fermant le circuit et en faisant tourner la machine génératrice de courants à une vitesse de 600 à 700 évolutions par minute, la locomotive se met en mouvement avec une grande vigueur et parcourt la voie avec une vitesse uniforme.

La locomotive exerce à son crochet de traction un effort de traction de 200 kilogrammes, les véhicules étant retenus, et cet effort, pendant le voyage accompli à une vitesse de 3 mètres, est de 70.80 kilogrammes, correspondant à un effort de 3 chevaux effectifs.

On est surpris de constater que cette vitesse ne change que fort peu lorsqu'au lieu de la charge ordinaire des voitures à voyageurs (18 voyageurs) on fait intervenir une charge double, voire même triple, et surtout que la force nécessitée pour le premier démarrage soit si considérable. Ceci est, du reste, une particularité de la transmission électrique de force motrice en général.

La théorie se résume d'une façon abrégée comme suit :

Supposé une machine dynamo-électrique, soit de la construction de Gramme, soit de celle de Von Hefner, mise en mouvement à circuit fermé, le courant, et avec lui le magnétisme de l'électro-aimant immobile, s'accroît jusqu'à la limite tracée par la construction spéciale de la machine et la résistance intercalée.

La force motrice requise pour faire passer les spires de l'anneau ou cylindre en fer qui tourne, — lesquelles sont parcourues par des courants, — à travers le champ magnétique (sphère d'attraction) des pôles magnétiques est proportionnelle à l'intensité du courant dans ces fils d'abord, à celle du magnétisme ensuite, dans de certaines limites subordonnées à la première, et troisièmement à la vitesse des fils ou à celle de rotation.

Comme également l'intensité du courant est proportionnelle à cette vitesse comme étant sa cause créatrice, le travail absorbé pour cette rotation devra être dans le rapport cubique de la vitesse de révolution. Ces rapports se trouvent entièrement altérés, du moment qu'une deuxième machine semblable se trouve insérée dans le circuit.

Cette dernière, à son tour, constituant ainsi une machine électro-dynamique, est mise en mouvement par le courant produit par la machine dynamo-électrique mue mécaniquement, et produit, ainsi que l'a établi Jacobi, un courant continu, lequel vient affaiblir le courant efficace.

Si cette machine produisant de la force motrice est de construction égale à celle de la machine produisant le courant, le contre-courant qui en résulte est également proportionnel au carré de sa vitesse de rotation. On obtiendra conséquemment, comme résultat final, une intensité de courant agissant dans le circuit tout entier, proportionnelle au carré de la différence de vitesse des deux machines.

C et C′ représentant les vitesses des deux machines tournant en sens contraire, l'intensité du courant qui règnera sera proportionnelle à $(c - c')2$.

Le travail absorbé par la machine qui produit le courant sera égale à $(c' - c')^2 \times c \times R$ et le travail produit par la machine activée par le courant égal à $(c - c')^2 \times c' \times R$, expression dans laquelle R représente une constante qui dépendra de la construction des machines et de la résistance conductrice du circuit entier.

Le calcul à maxima établit de la sorte que l'on obtiendra le maximum de travail fourni lorsque $c' = \frac{c}{3}$, d'où il ressort en même temps qu'en réalisant le maximum du travail on n'utilise que $1/3$ du travail dépensé. D'autre part le rapport du travail à celui produit $= \frac{(c - c')^2 \times c \times R}{(c - c')^2 \times c' \times R} = \frac{c}{c'}$, ce qui veut dire que le travail utilisé augmente proportionnellement à la vitesse de rotation.

La question de savoir quelle fraction du travail dépensé primitivement se trouve récupérée avec la transmission électrique de la force motrice ne peut donc être résolue d'une façon générale qu'en ce sens que la perte de force est d'autant moindre que la machine tourne vite, et qu'elle serait = 0 si l'on pouvait la faire tourner à une vitesse infiniment grande.

Il résulte encore de la formule que l'effort de traction de la machine fournissant le travail augmente dans une bien plus grande proportion que la différence entre les vitesses des deux machines, d'où il découle immédiatement le peu de dépendance existant entre la vitesse de translation de la locomotive et la charge à remorquer par elle, ainsi que le grand effort nécessité pour le démarrage.

Il ne faut pas perdre de vue que, dans le calcul ci-desus, il n'a été tenu compte ni des frottements intérieurs des machines, ni de la résistance variable des contacts frottants, éléments qui, dans un cas donné, pèsent lourd dans la balance.

Quoi qu'il reste encore bien des difficultés à vaincre dans la construction et de nombreuses inventions à faire pour que la transmission électrique de force motrice en général, et spécialemet l'exploitation par l'électricité de chemins de fer ou mieux de voies ferrées, soit rendue pratique pour un usage sur une vaste échelle, l'on doit cependant proclamer les premiers résultats obtenus ainsi comme étant très-satisfaisants et promettant beaucoup.

Dans des conditions favorables, ils pourront, dés à présent, dans l'état actuel de leur développement, rendre de très-bons services.

L'emploi des forts courants électriques, tels que l'on peut les obtenir actuellement d'une façon économique par l'absorption de force motrice, pour des buts chimiques ou métallurgiques, est encore bien moins développé. Leur application est limitée surtout à l'affinage galvanique du cuivre et à sa séparation d'avec l'or et l'argent.

Et malgré cela, selon toute probabilité, c'est précisément dans ce domaine que le courant électrique aura à enregistrer dans l'avenir ses plus grands succès et qu'il rendra les services les plus éminents à l'humanité.

Inculte au point de vue technique s'étend encore le domaine fécond de l'électrolyse des conducteurs fusibles au feu, et, ni la chimie scientifique, ni la chimie technique, n'ont jusqu'ici suffisamment apprécié la force combinatrice du courant.

Par l'absorption de force motrice, on peut, à l'aide du courant électrique, décomposer les combinaisons chimiques les plus intimes, et arriver à transformer les éléments chimiques en des formes et combinaisons dans lesquelles, pour ainsi dire, le travail dépensé se trouverait emmagasiné; c'est ainsi que le calorique de combustion de l'eau, décomposé galvaniquement en ses éléments, représente l'équivalent du travail absorbé pour sa décomposition.

Il est plus que probable que la science de l'avenir nous apprendra à produire des combustibles plus commodes, tels que l'hydrogène, au moyen de force motrice dépensée à la production de courants électriques.

Un pas plus loin, fait de la production des combustibles vers celle des aliments, n'est nullement imaginaire, et il n'est pas besoin d'un élan trop hardi de l'imagination pour se figurer un avenir dans lequel l'humanité utilisera la force vive que les rayons de soleil amènent sur la terre démesurément, et qui se trouve en partie à notre disposition sous forme de vent et de chute d'eau, dans le but de produire, à l'aide du courant électrique, tout le combustible dont elle aurait besoin et apprendre ainsi à se passer avec avantage des gisements de houille, emmagasinés par la nature prévoyante. »

---

## LA MATIÈRE RADIANTE (1).

Qu'est-ce que la *matière radiante*, dont il est tant question depuis quelques jours? Cette dénomination s'applique à un nouvel état physique de la matière, entrevu déjà par Faraday, et qui serait à l'état gazeux ce que ce dernier est à l'état liquide. C'est à un savant

(1) *Le Globe*, 25 janvier 1880; Crookes, *Revue scientifique*, 25 octobre 1879; Wurtz, *Revue des Deux-Mondes*, 1er février 1880; C. M. Gariel, *La Nature*, 21 février 1880.

anglais, à M. Crookes, que nous devons de connaître les principales propriétés qui caractérisent l'état radiant dont l'existence était à peine soupçonnée jusqu'à ce jour.

On admet que la matière se décompose en particules extrêmement ténues, les molécules, qui ne se touchent pas, soumises qu'elles sont à l'action combinée des deux forces contraires, l'une attractive, l'autre répulsive. La résultante de ces deux forces maintient les molécules d'un même corps dans des rapports déterminés et les propriétés physiques de ce corps varient suivant que la force attractive l'emporte plus ou moins sur la force répulsive ou se trouve dominée par elle. Les notions qui ont cours sur la constitution physique des corps assignent à ces derniers trois états différents : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

A l'état solide, la force attractive qui agit sur les molécules d'un corps l'emporte de beaucoup sur la force répulsive ; dans les gaz nous observons le rapport inverse ; enfin dans les liquides, la force attractive et la force répulsive sont dans un rapport voisin de l'état d'équilibre. Or, pour faire passer un corps de l'état solide à l'état liquide et à l'état gazeux, il suffit d'en élever progressivement la température. Mais, avant d'entrer en fusion, le corps qu'on échauffe se dilate, autrement dit les interstices qui séparent ses molécules s'élargissent ; il en est encore de même pour un liquide qu'on fait passer à l'état de gaz ou de vapeur. Le passage successif de l'état solide à l'état liquide et à l'état gazeux implique donc une raréfaction des molécules qui entrent dans la composition d'une même masse d'un corps ; le solide à volume égal contient moins de molécules que le liquide, qui en contient lui-même moins que le gaz.

Mais ces changements de l'état physique des corps s'accompagnent de modifications du nombre et de la variété de leurs propriétés physiques. « Quand des solides se transforment en liquides, toutes les nuances de dureté ou de mollesse cessent nécessairement d'exister ; toutes les formes cristallines ou autres disparaissent. L'opacité et la couleur sont souvent remplacées par une transparence incolore, et les molécules des corps acquièrent une mobilité pour ainsi dire complète. Si nous considérons l'état gazeux, nous voyons s'anéantir un plus grand nombre des caractères évidents des corps. Les immenses différences qui existaient entre leurs poids ont presque disparu ; les traces des différences de couleur qu'il avaient conservées s'effacent. Désormais tous les corps sont transparents et élastiques. Ils ne forment plus qu'un même genre de substances, et les différences de densité, de dureté, d'opacité, de couleur, d'élasticité et de forme qui rendent presque infini le nombre des solides et des liquides, sont désormais remplacées par des très-faibles variations de poids et quelques nuances de couleur sans importance. » (Faraday)

Et maintenant comment Faraday a-t-il été amené à soupçonner un quatrième état physique, une quatrième manière d'être de la matière ? C'est par voie d'analyse, en concluant que la matière, qui a perdu un grand nombre de ses qualités en passant de l'état liquide à l'état gazeux, doit subir des modifications plus profondes encore lorsque l'on pousse à ses dernières limites la raréfaction des molécules qui occupent un espace déterminé. Les propriétés qui caractérisent cette nouvelle manière d'être de la matière, mise sous un état de dilution extrême, c'est M. Crookes qui nous les a fait connaître. Nous allons rappeler ici les principales expériences sur la matière radiante que M. Crookes a produites l'an dernier devant les membres du congrès de Sheffield et qu'il a répétées, il y a quelques jours, à Paris.

Tout d'abord, M. Crookes a démontré que, lorsque la matière radiante mise en mouvement vient à se heurter contre un corps solide, elle lui communique cet éclat lumineux connu sous le nom de phosphorescence. Il suffit pour le démontrer de raréfier l'air contenu dans un tube de verre dont les deux extrémités communiquent avec les deux pôles d'un appareil d'induction ; aussitôt le verre devient phosphorescent à l'extrémité du tube qui correspond au pôle négatif. Le passage du courant électrique met en mouvement la matière radiante dont les molécules vont se briser contre la paroi du tube située du côté du pôle positif, et ce « bombardement moléculaire » a pour effet de communiquer au verre un éclat lumineux du plus bel effet. Entre autres expériences démontrant l'action phosphorogénique de la matière radiante, nous mentionnerons celle dans laquelle

M. Crookes dirige un courant de cette matière sur un diamant fluorescent. Ce dernier est placé au centre d'un ballon de verre dans lequel on a fait le vide approximatif. L'extrémité inférieure du ballon correspond au pôle négatif, l'extrémité supérieure au pôle positif d'une machine d'induction, de telle sorte que le courant de matière radiante est dirigé de bas en haut. Dans l'obscurité on voit alors le diamant projeter autour de lui une lumière phosphorescente dont l'éclat égale celui d'une bougie.

La preuve que les molécules de la matière radiante sont mises en mouvement par le passage du courant électrique nous est donnée par le radiomètre de M. Crookes. Au centre d'un tube de verre hermétiquement fermé et dans lequel le vide a été poussé fort loin, se trouvent fixées deux tiges de verre parallèles, représentant jusqu'à un certain point les rails d'un chemin de fer. Sur ces deux tiges vient reposer l'axe d'une petite roue à larges palettes de mica. Aux deux extrémités du tube sont fixés les deux pôles d'un appareil d'induction. Aussitôt que le courant passe, les molécules de la matière radiante mises en mouvement viennent frapper les palettes de la roue, la font rouler et déplacent son axe, qui glisse sur les tiges de verre, en s'avançant du pôle négatif vers le pôle positif. Pour faire marcher la roue en sens inverse, il suffit de renverser les pôles. Ce déplacement de la roue s'observe déjà dans un milieu gazeux dont la pression a été réduite à un demi-millimètre de mercure.

La matière radiante mise en mouvement par le passage d'un courant électrique se meut en ligne droite. Pour le démontrer, M. Crookes prend un tube fermé dans lequel on a fait le vide relatif et le recourbe en forme de V. L'extrémité fermée de chacune des branches étant mise en communication avec l'un des pôles d'une machine d'induction, on constate que la branche qui répond au pôle négatif est inondée de lumière verte par suite de la phosphorescence du verre ; mais, au point où le tube se recourbe, l'obscurité commence, ce qui prouve que la lumière due au choc de la matière radiante se refuse à changer sa direction rectiligne pour pénétrer dans l'autre branche du tube.

Par contre, le courant de matière radiante sera dév'é par un aimant placé dans son voisinage. Si, en effet, on prend un tube de verre dans lequel la raréfaction de l'air a été poussée à ses dernières limites, et si, après avoir relié ses deux extrémités aux deux pôles d'un courant d'induction, on place en regard du pôle négatif une plaque de mica percée à son centre d'une ouverture, une traînée rectiligne de lumière phosphorescente se projette suivant l'axe du tube. Il suffit alors de placer au-dessous de ce dernier un aimant en forme de fer à cheval pour voir la traînée lumineuse se dévier vers l'aimant. Cette déviation est d'autant plus accusée que le vide dans l'intérieur du tube est moins parfait, d'où on peut conclure que la vitesse avec laquelle se meuvent les molécules de la matière radiante s'accroît avec le degré de raréfaction du milieu gazeux.

Du moment où la matière radiante se meut en ligne droite, il va de soi que toute substance solide, placée sur le trajet d'un jet de lumière phosphorescente, due aux mouvements de la matière radiante, projettera en arrière de lui une ombre. Au centre, un tube en forme de poire où le vide est à peu près parfait, est disposée une croix découpée dans une feuille d'aluminium.

La petite extrémité du tube est en communication avec le pôle négatif d'un appareil d'induction, la grosse extrémité correspond au pôle positif. On voit, alors, l'ombre de la croix se détacher sur le fond de la grosse extrémité du tube, entourée d'une zone de lumière phosphorescente. Mais bientôt cette phosphorescence diminue, la sensibilité du verre aux chocs que lui communique la matière radiante s'est émoussée. Si à ce moment on fait tomber la croix d'aluminium, c'est la partie du verre occupée précédemment par l'ombre qui apparaît phosphorescence pour pâlir à son tour.

Les chocs communiqués au verre par les molécules de la matière radiante ne donnent pas seulement lieu à un dégagement de lumière. La matière radiante arrêtée dans son mouvement produit encore de la chaleur. Ainsi le verre s'échauffe notablement dans la région où se produit la phosphorescence, au point de déterminer la fusion d'une mince couche de cire déposée sur la paroi du tube.

Tous ces phénomènes qui se passent au sein d'une atmosphère très-raréfiée, diffèrent tellement de ceux présentés par le gaz de tension ordinaire qu'on a cru devoir admettre un quatrième état de la matière, aussi éloigné de l'état gazeux que celui-ci l'est de l'état liquide. Cet état radiant se caractérise en somme par une élasticité portée à sa dernière puissance, presque parfaite. D'après les évaluations des physiciens les plus autorisés, un ballon de verre de 13 centimètres de diamètre, rempli d'un gaz à la pression d'une atmosphère, contient plus d'un septillion (1,000,000,000,000,000,000,000,000) de molécules. Si l'on raréfie le contenu gazeux de façon à réduire sa force élastique à un millionième d'atmosphère, le ballon contiendra encore un quintillion de molécules, comme le fait observer M. Crookes.

Dans une telle masse gazeuse, il reste donc des éléments matériaux en nombre suffisant pour assurer la transmission d'un mouvement. Toutefois, quand un choc se propage dans l'intérieur d'une masse gazeuse ainsi raréfiée, les molécules pour entrer en collision seront obligées de franchir des distances d'autant plus grandes que la raréfaction du gaz est plus complète. Dérangées de leur équilibre, elles exécuteront des « mouvements vibratoires » dont l'amplitude et la vitesse seront en raison directe du degré de raréfaction. C'est là qu'il faut chercher l'explication des phénomènes lumineux si éclatants, de la chaleur relativement considérable que dégagent ces ébranlements moléculaires, lorsque le mouvement, communiqué par un courant électrique à une masse gazeuse raréfiée, vient à se briser contre un obstacle résistant, tel que la paroi d'un tube de verre. Et, si ces ébranlements sont capables de produire le déplacement d'une petite roue qui glisse sur des baguettes de verre, c'est que la force motrice qui tire sa source du courant électrique se répartit sur un nombre très-restreint d'éléments matériels et se propage dans un milieu où la déperdition est réduite à son minimum. La preuve que ces ébranlements moléculaires consistent dans des oscillations vibratoires sur place des molécules de la matière radiante, cette preuve nous est fournie par les expériences mêmes de M. Crookes. Cet éminent physicien a fait voir que deux jets de matière radiante obtenus en plaçant à l'une des extrémités d'un même tube deux pôles négatifs et un seul pôle positif à l'autre extrémité se repoussent mutuellement. D'où l'on peut conclure que ces deux jets n'équivalent point à deux courants, mais qu'ils sont composés de molécules chargées de fluide négatif et qui ne subissent pas de mouvement de translation.

Enfin, disons, pour terminer, que ces propriétés physiques qui caractérisent l'état radiant sont communes à toutes les substances dont on réduit la densité aux limites les plus faibles, mais que, même sous cet état, les molécules conservent leurs caractères chimiques.

Eugène Ricklin.

---

# DOCUMENTS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DU VERT DE BENZOÏLE ET DU VERT MALACHITE (1)

## Des produits de condensation des bases aromatiques tertiaires.

Par M. Otto Fischer.

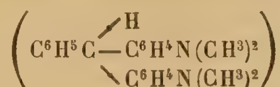
(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 950, 1878.)

Les notices suivantes pourront s'ajouter aux communications que j'ai déjà publiées sur ce sujet. Le but que je me propose est qu'on me laisse encore quelque temps pour explorer ce riche domaine, sans être troublé dans mes investigations. Je publierai prochainement ailleurs, en détail, les plus importants résultats que j'ai obtenus.

(1) (Suite) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1879, p. 429, livr. 448.

### I. — Essence d'amandes amères et diméthyle-aniline.

J'ai déjà annoncé (1) que le corps obtenu au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline a la formule $C^{23}H^{26}N^2$. D'après son mode de formation, il doit être considéré comme tétraméthyle-diamidotriphénylemétbane :



La relation entre cette formule et celle de la leucaniline, qui, on le sait, a été reconnue par Emile Fischer et par moi comme étant de la triamidotriphénylemétbane, est évidente. Les deux corps sont des amido-dérivés de l'hydrogène carboné. Si donc on parvenait encore à introduire chez la tétraméthyle-diamidotriphénylemétbane un amidogroupe dans le troisième noyau benzolique provenant de l'aldéhyde, on aurait une leucaniline tétraméthylée. Cependant, lors de la nitration de ce corps, il ne se forme pas de mononitro-produit, mais il se forme toujours des produits polynitrés, parmi lesquels l'hexanitro-produit est le plus facile à obtenir. Cet hexanitro-produit forme de magnifiques petites aiguilles, d'un jaune d'or, qui fondent à 200 degrés.

Dans la réduction de ce nitro-corps, j'ai toujours obtenu des amido-produits de coloration foncée, fortement basiques, mais n'invitant guère à une étude plus approfondie.

Je rechercherai donc prochainement s'il m'est possible, en partant de la nitrobenzaldéhyde ou du chlorure de nitro-benzal, d'arriver à la leukaniline tétraméthylée. La manière dont le chlorure de benzal se comporte vis-à-vis des bases tertiaires est, comme on pouvait le prévoir, complétement analogue à la manière dont se comporte la benzaldéhyde. Le chlorure de benzal donne également, avec la diméthyle-aniline, du tétraméthyle-diamidotriphénylemétbane. Cependant, le rendement n'est pas aussi favorable qu'avec la benzaldéhyde, car il se forme en même temps une grande quantité de corps verts.

Le tétraméthyle-diamidotriphénylemétbane se distingue, comme il a déjà été dit également, en ce que les solutions de ses sels, notamment les solutions alcooliques, s'oxydent pour former de belles matières colorantes vert bleu. Ces matières colorantes vertes, qui teignent magnifiquement la soie et la laine, s'obtiennent encore plus facilement, quand on se sert de certains agents d'oxydation, tels que le bioxyde de manganèse, le permanganate de potasse, le chromate de potasse, etc. La formation de matière colorante dans ces corps est apparemment analogue à ce qui a lieu lorsque la leucaniline se transforme en rosaniline ; elle est donc dans un rapport étroit avec la question de la constitution de la rosaniline.

### II. — Furfurol et diméthyle-aniline.

J'ai également donné de courtes indications sur ce sujet. La base qui se produit est complétement analogue à celle qui se forme au moyen de la benzaldéhyde et de la diméthyle-aniline.

Les analyses ont indubitablement conduit à la formule $C^{21}H^{24}N^2O$. Cette base biatomique cristallise en aiguilles presque incolores qui, lorsqu'elles ne sont pas tout à fait pures, ont un reflet rouge-jaunâtre. Le point de fusion est situé à 83 degrés.

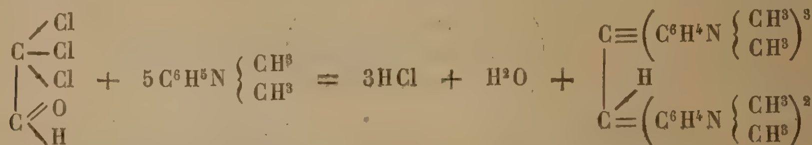
### III. — Chloral et diméthyle-aniline.

En ce qui concerne les aldéhydes de la série grasse, je n'ai étudié jusqu'à ce jour que l'action du chloral. Lorsqu'on emploie cet aldéhyde chloré, ce n'est pas seulement l'oxygène de l'aldéhyde qui entre en réaction, les atomes de chlore réagissent simultanément. Il se forme donc à la fois plusieurs produits, parmi lesquels cependant je n'ai isolé et

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1624, et *Moniteur scientifique*, avril 1879, p. 429.

obtenu à l'état cristallisé que le produit final de la réaction. Dans ce cas aussi, j'ai employé comme agent de condensation le chlorure de zinc.

Le corps exempt de chlore ainsi obtenu a, d'après l'analyse, la formule $C^{42}H^{51}N^5 + H^2O$. Il cristallise en aiguilles incolores qui, cependant, retiennent souvent avec persistance une matière colorante jaune. La réaction se produit de la manière suivante :



Le corps doit donc être considéré comme un pentaphényle-éthane de substitution. Le rendement n'est pas très-grand, à cause de la formation simultanée de produits graisseux. Il comporte environ 5 à 8 pour 100 du chloral employé.

Pendant l'oxydation, ce corps donne naissance à une matière colorante bleue.

## IV. — Benzhydrol et diméthyle-aniline.

Ainsi que les aldéhydes, les alcools aromatiques sont capables de former, avec les bases tertiaires, des produits de condensation.

Lorsqu'on traite un mélange de benzhydrol et de diméthyle-aniline par l'anhydride phosphorique, comme Hemilian a procédé dans la synthèse du triphénylemétbane (1), on parvient aisément à obtenir presque quantitativement le diméthyle-amidotriphénylemétbane prévu.

Ce dernier possède des propriétés faiblement basiques; il cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores qui fondent à 132-133 degrés. A l'état pur, le diphényle-amidotriphényle-méthane, traité par les agents d'oxydation, ne donne pas de corps colorants; mais, lorsqu'on le prépare, il se forme en petite quantité des produits secondaires qui sont capables de donner à l'oxydation des matières colorantes violettes.

Il en résulte, pour la théorie, cette conclusion : les amidodérivés du triphénylemétbane ne sont en état de former des matières colorantes que lorsqu'un amido-groupe est entré par substitution dans chacun des deux anneaux de benzine présents.

## V. — Chlorures d'acides et bases tertiaires.

Les chlorures de l'acide phtalique et de l'acide salicylique se distinguent en ce que, lorsqu'on les chauffe avec de la diméthyle-aniline, ils fournissent directement des matières colorantes vertes, ainsi qu'il a été communiqué, il y a déjà longtemps (2). Tandis que la constitution du produit formé aux dépens de l'acide phtalique est parfaitement claire, je n'ai pas encore approfondi la question de la constitution de la salicéine. Je ferai cependant observer à ce sujet que la formation de matière colorante ne s'étend pas seulement à ces deux chlorures, mais que tous les chlorures aromatiques d'acides entrent, ce semble, en réaction avec les bases tertiaires, en formant des matières colorantes. Lorsque, par exemple, on chauffe du chlorure de benzoyle avec de la diméthyle-aniline, il se produit le corps incolore fondant à 55 degrés déjà décrit par Michler et Dupertuis (3). Si, cependant, on ajoute du chlorure de zinc au mélange de chlorure de benzoyle et de diméthyle-aniline, il se produit déjà à une faible chaleur une magnifique matière colorante verte. La formation de matières colorantes, et surtout de matières colorantes vertes des nuances les plus différentes, est une réaction aussi caractéristique que générale dans les processus de ce genre, complétement analogues aux condensations de phénol. J'espère faire bientôt de nouvelles communications sur la théorie de ces phénomènes.

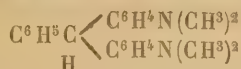
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1203.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1753, et t. X, p. 954.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1753, et t. X, p. 954, 190.

## Contribution à la connaissance du vert malachite.

Par M. O. Doebner.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, t. XI, p. 2274.)

J'ai communiqué, il y a quelques mois, dans ces *Berichte* (1), les résultats de l'étude analytique de la matière colorante verte qui se forme par la réaction du benzotrichlorure et de la diméthyle-aniline et que, sous le nom de *vert de malachite*, est préparé en grande quantité. Cette étude a conduit, pour la base colorée, à la formule $C^{23}H^{24}N^2$, et considérant la ressemblance des propriétés physiques et chimiques, notamment la coïncidence du point de fusion situé à 97-98 degrés, j'ai déclaré que cette base était identique avec celle obtenue par M. O. Fischer (2) au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline, c'est-à-dire avec le tétraméthyle-diamidotriphénylemethane :



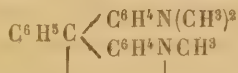
J'ai rattaché à ces observations l'hypothèse provisoire que la constitution de cette base était vraisemblablement :

Ces assertions ont été depuis discutées par MM. E. Fischer et O. Fischer (3), dont la critique me décide à ajouter ici quelques observations.

MM. E. et O. Fischer disent, dans leur Mémoire *Sur le triphénylemethane et la rosaniline*, après avoir parlé du dédoublement des groupes de méthyle qui a lieu lors de l'oxydation des amines méthylées :

« Nous avons observé sur la base :

qui se forme au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline que ce dernier phénomène se produit facilement et nettement chez les amido-dérivés du triphénylemethane. Cette base, sous l'influence d'agents d'oxydation opérant doucement, abandonne déjà une partie des groupes de méthyle sous forme d'aldéhyde formique. Il se forme alors une matière colorante verte déjà connue comme produit commercial, matière qui a été mentionnée en premier lieu par l'un de nous et qui, plus tard, a été désignée par nous comme appartenant à la classe des matières colorantes de rosaniline. Notre opinion, d'après laquelle a lieu également pour ce produit la liaison caractéristique pour la rosaniline entre le carbone du groupe de méthane et l'azote d'un amidogroupe, conformément à la formule :



a été mise en doute par O. Dœbner. »

Cette matière colorante qui se produit par oxydation, ainsi concluent plus loin MM. Fischer, serait, selon toute apparence, identique avec le vert malachite du benzotri-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1236, et *Moniteur scientifique*, avril 1879, p. 431.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1624.

(3) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXXIV, p. 296, et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2095. *Moniteur scientifique*, avril 1879, p. 435.

chlorure. Par conséquent, la formule de ce dernier ne serait pas $C^{23}H^{24}N^2$ (Dœbner), mais $C^{22}H^{22}N^2$, et la base produite par réduction du vert malachite devrait être $C^{22}H^{24}N^2$ et non $C^{23}H^{26}N^2$. Contrairement à mes assertions, elle ne serait pas identique avec la base provenant de l'essence d'amandes amères, mais elle en serait différente.

Les personnes qui ne sont pas exactement au courant des travaux spéciaux croiraient, sur l'impression que peut produire cet exposé, que MM. Fischer, avant l'apparition de mon Mémoire sur le vert malachite, eussent déjà préparé, par oxydation de la base provenant de l'essence d'amandes amères, une matière colorante parfaitement définie et l'avaient étudiée à fond; elles pourraient croire que l'identité de cette base avec le vert malachite soit hors de doute. Il n'y aurait rien à objecter à la marche de la démonstration, si les hypothèses étaient des faits. En réalité, il en est autrement. On peut s'en convaincre en examinant avec soin les publications spéciales.

M. O. Fischer a remarqué (1), du reste, que la base préparée par la réaction de l'essence d'amandes amères sur la diméthyle-aniline donne, par oxydation, une réaction chromatique verte, et plus tard MM. E. et O. Fischer (2) ont observé une apparition simultanée d'aldéhyde formique.

Cependant il s'en faut que ce produit, bien loin d'avoir été analysé, ait été défini comme un individu chimique tangible. En outre, il n'existe aucune sorte d'expériences établissant d'une manière quelconque l'hypothèse de son identité avec le vert malachite, bien caractérisé, provenant du benzotrichlorure. Si donc MM. Fischer parlent d'une matière colorante connue comme produit commercial, ils ne peuvent avoir en vue que la matière colorante, produit commercial, préparée par réaction du benzotrichlorure sur la diméthyle-aniline, et non le produit de l'oxydation de la base provenant de l'essence d'amandes amères.

D'après mes observations, le phénomène de l'oxydation de la base préparée au moyen de l'essence d'amandes amères est loin d'être simple. Il se forme apparemment ici successivement, comme dans l'oxydation de la leucaniline, une série de divers produits instables; on sait qu'on n'est pas encore parvenu à transformer industriellement la leucaniline en rosaniline. La seule observation d'une coloration verte et de l'apparition d'aldéhyde formique autoriserait à peine à supposer qu'il se forme ici une matière colorante de constitution déterminée. Encore moins est-on autorisé à supposer qu'elle soit identique avec le vert malachite.

MM. Fischer citent, pour établir leur opinion, quelques expériences dont les résultats diffèrent de mes observations sur la nature du produit de la réduction du vert malachite; ce qui, avais-je trouvé, confirmait la formule du vert malachite trouvée par l'analyse, $C^{23}H^{24}N^2$. c'est que j'en avais obtenu, par réduction, une base incolore que son point de fusion, sa forme cristalline, etc., révélaient identique avec le tétraméthyle-diamidotriphényle-méthane d'essence d'amandes amères et qui, par conséquent, devait avoir la composition $C^{23}H^{26}N^2$. J'ai trouvé chez les deux bases, en effet, le point de fusion à 97-98 degrés. MM. Fischer sont arrivés à d'autres résultats; d'après leurs observations, la base provenant de l'essence d'amandes amères fond constamment à 93-94 degrés, la base qui se produit par réduction du vert malachite fond, au contraire, à 102-103 degrés. D'après ces différences qui sont comprises dans les limites des erreurs d'observation, ils déclarent les deux bases différentes, ils donnent à la dernière base la formule $C^{22}H^{24}N^2$ et au vert malachite la formule $C^{22}H^{22}N^2$.

Pour contrôler cette objection, j'ai encore une fois répété mes expériences, et j'ai comparé mes deux bases avec tout le soin possible; cependant, je suis revenu à l'ancienne conviction, selon laquelle toutes deux sont absolument identiques. J'ai trouvé, du reste, que, par des cristallisations répétées, le point de fusion de la base obtenue au moyen du vert malachite s'élève depuis 97-98 degrés jusqu'à 101 degrés; toutefois la base provenant de l'essence d'amandes amères a présenté exactement le même phénomène;

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1624, et t. XI, p. 950.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1081.

j'ai observé que le point de fusion de cette base pure était également situé à 101 degrés, non à 93-94 degrés.

Relativement aussi aux autres propriétés : forme cristalline, solubilité, etc., les deux bases se sont révélées incontestablement comme identiques. Pour obtenir d'autres critériums d'identité, j'ai encore comparé exactement quelques dérivés des deux bases, savoir : la combinaison avec l'acide picrique et la combinaison avec l'iodure de méthyle. Les deux combinaisons avec l'acide picrique cristallisent uniformément en aiguilles caractéristiques, groupées sous forme de houppes; elles fondent à la même température en se colorant en vert et en subissant une décomposition ultérieure. Les combinaisons avec l'iodure de méthyle, que l'on obtient en chauffant plusieurs heures les bases dissoutes dans l'alcool méthylique, avec de l'iodure de méthyle, en tube scellé, à 100 degrés, cristallisent dans l'eau en tables incolores et se montrent identiques dans tout leur habitus.

Ces expériences m'autorisent à maintenir mon assertion primitive sur l'identité des deux bases ainsi que la formule du vert malachite $C^{23}H^{24}N^2$, primitivement établie par moi. En ce qui concerne la constitution de ce corps, je me réserve d'apporter de nouveaux documents expérimentaux pour confirmer la formule de constitution que j'ai donnée comme une expression provisoire; je puis cependant signaler que la liaison, admise par moi entre deux restes de méthyle, dont l'un est lié à un groupe de phényle, l'autre à l'azote, n'est pas tout à fait sans analogie. On sait que l'on admet, en raison des travaux de Baeyer, un liaison analogue dans le groupe de l'indigo.

En outre, Wallach (1) a observé des liaisons analogues, avec élimination d'acide chlorhydrique, dans les produits de la réaction du pentachlorure de phosphore sur l'acétanilide.

La formule proposée par MM. Fischer élargirait heureusement, je ne le méconnais pas, leurs opinions sur la constitution du groupe de la rosaniline, qu'ils ont fait envisager sous de nouveaux et très-précieux aspects. Cependant, les faits plaident contre l'extension de ces opinions au vert malachite préparé à l'acide du benzotrichlorure. Les observations répétées conduisent au contraire à conclure :

1° Que la composition du vert malachite est $C^{23}H^{24}N^2$;

2° Que son produit de réduction, $C^{23}H^{26}N^2$, est identique avec la base issue de l'essence d'amandes amères ;

3° Que par oxydation de cette base, il se forme, à la suite d'une décomposition profonde, des produits colorés en vert, mais dont l'identité avec le vert malachite n'est pas démontrée.

---

## OBSERVATIONS RELATIVES AU MÉMOIRE DE M. O. DOEBNER

### « Contribution à la connaissance du vert malachite (2). »

Par MM. ÉMILE FISCHER et OTTO FISCHER (3).

---

Dans notre Mémoire sur le triphénylеméthane et la rosaniline, nous avons aussi développé provisoirement notre opinion sur une matière colorante verte, découverte par O. Fischer, matière qui se produit par oxydation de la leucobase $C^{23}H^{26}N^2$, obtenue au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline, et que nous avons

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIV, p. 97.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2274, et *Moniteur scientifique*, mars 1880, p. 291 de ce numéro.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, t. XII, p. 791, et *Moniteur scientifique*, mars 1880, p. 293 de ce numéro.

déclarée identique avec le vert malachite obtenu plus tard par O. Doebner à l'aide du benzotrichlorure et de la diméthyle-aniline.

Nous avons cru un peu plus tard (1) avoir trouvé une confirmation de cette opinion dans un nouveau mode de formation du violet de méthyle, à l'aide d'une base incolore considérée comme hexaméthyle-paraleucaniline, car le mode de formation, dans ce dernier cas, paraissait être tout à fait analogue à l'oxydation de la première base.

Nos développements sur cette question, bornés à des faits, ont été récemment soumis par M. Doebner à une critique qui n'est aucunement justifiée dans sa partie personnelle et qui nous force encore une fois à discuter ce sujet en détail.

Il nous paraît opportun de traiter séparément deux questions essentiellement différentes l'une de l'autre. La première est personnelle et concerne la priorité de la découverte du vert malachite; la seconde concerne la constitution de cette matière colorante et ne sera abordée que dans la notice suivante relative aux faits.

En ce qui concerne le premier point, M. Doebner cite, en partie textuellement, le passage qu'il conteste de notre Mémoire et ajoute l'observation suivante :

« Les personnes qui ne sont pas au courant des travaux spéciaux croiraient, sur l'impression que peut produire cet exposé, que MM. Fischer, avant l'apparition de mon Mémoire sur le vert malachite, eussent déjà préparé, par oxydation de la base provenant de l'essence d'amandes amères, une matière colorante parfaitement définie et l'avaient étudiée à fond; elles pourraient croire que l'identité de cette base avec le vert malachite soit hors de doute. Il n'y aurait rien à objecter à la marche de la démonstration si les hypothèses étaient des faits. En réalité, il en est autrement; on peut s'en convaincre en examinant avec soin les publications spéciales.

« M. O. Fischer a remarqué du reste que la base préparée par la réaction de l'essence d'amandes amères sur la diméthyle-aniline donne, par oxydation, une réaction chromatique verte, et, plus tard, MM. E. et O. Fischer ont observé une apparition simultanée d'aldéhyde formique. Il s'en faut cependant que ce produit, bien loin d'avoir été analysé, ait été défini comme un individu chimique tangible. En outre, il n'existe aucune sorte d'expériences établissant d'une manière quelconque l'hypothèse de son identité avec le vert malachite, bien caractérisé, provenant du benzotrichlorure. Si donc MM. Fischer parlent d'une matière colorante considérée comme produit commercial, ils ne peuvent avoir en vue que la matière colorante, produit commercial, préparée par réaction du benzotrichlorure sur la diméthyle-aniline et non le produit d'oxydation de la base provenant de l'essence d'amandes amères. »

Pour prouver combien peu cet exposé correspond au véritable état des choses, il suffit en partie de reproduire une phrase de notre premier Mémoire (2) qui se rattache immédiatement au passage précédent, mais qui n'en a pas moins été complétement ignorée de M. Doebner. Cette phrase est ainsi conçue : « En ce qui concerne les observations de Doebner différentes de mes résultats, il serait possible, sinon vraisemblable, qu'elles reposassent sur une différence entre le vert malachite obtenu au moyen du benzotrichlorure, vert que nous n'avons pas étudié, et la matière colorante obtenue au moyen du tétraméthyle-diamidotriphénylemélthane. »

Par ces mots rapprochés de l'explication précédente, il est dit, à notre avis, d'une façon claire et non ambiguë, que nous devons avoir obtenu autrefois, au moyen de la leucobase, un produit défini comme étant un individu chimique, que cette combinaison fournit, lors de la réduction, une leucobase fondant à 102 degrés, et qu'enfin, par la matière colorante connue comme produit commercial, nous n'entendons que ce corps et non le vert malachite produit au moyen du benzotrichlorure.

Pour prévenir de telles erreurs, il nous parait opportun de donner à la matière colorante préparée au moyen de l'essence d'amandes amères un nom particulier, celui de

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2091.
(2) *Liebig's Annalen*, 194, 298.

« vert d'essences d'amandes amères, » afin de désigner ainsi la différence d'origine, mais sans désigner en même temps une différence réelle avec le vert malachite de Doebner.

Depuis la publication du premier Mémoire de Doebner, l'identité des deux matières colorantes n'a guère été douteuse pour nous, car les propriétés du vert d'essence d'amandes amères coïncidaient parfaitement avec la description du vert malachite, telle qu'elle y est donnée, et l'analogie des méthodes de préparation des deux produits conduisait sans effort à la même opinion.

Cependant, nous n'avons considéré cette identité elle-même comme vraisemblable qu'après être parvenus à obtenir par réduction du vert d'essence d'amandes amères une leucobase qui, par ses propriétés physiques, sa forme cristalline et son point de fusion (102 degrés), présentait une grande analogie avec la leucobase obtenue par M. Doebner au moyen du vert malachite. Dans le Mémoire postérieur, M. Doebner place également à 101 degrés le point de fusion de sa leucobase trouvé précédemment à 97-98 degrés, et malgré ces résultats concordants, il affirme en même temps que l'hypothèse de l'identité du vert malachite et du vert d'essence d'amandes amères n'était fondée sur aucune expérience.

M. Doebner est apparemment arrivé à cette assertion et à sa manière étonnamment erronée de concevoir notre exposition par ses propres expériences sur l'oxydation du tétraméthyle-diamidotriphényleméthane. Il trouve que ce *processus* est loin d'être simple, qu'il se forme, comme dans l'oxydation de la leucaniline, une série de divers produits instables, et qu'il ne peut guère être question ici de la production d'une *matière colorante de constitution déterminée.*

Nous devons dire cependant que ces observations sont très-superficielles.

Avec un peu d'exercice, on produit très-facilement la matière colorante dans les conditions que nous avons précédemment indiquées, en oxydant, par le bioxyde de manganèse, la leucobase en solution faiblement sulfurique, et nous avons non-seulement nous-même préparé et isolé de cette manière, à plusieurs reprises, de petites quantités de matière colorante, mais nous avons aussi depuis longtemps acquis la certitude qu'un procédé analogue sert à préparer le produit industriellement.

La seconde objection que M. Doebner a indirectement élevée contre nous est dans un rapport étroit avec cette question de l'existence du vert d'amandes amères; M. Doebner dit, dans le Mémoire cité plus haut, que, sans avoir eu entre les mains une véritable matière colorante, nous aurions voulu lui contester, par des spéculations théoriques sur un produit non « tangible, » la découverte scientifique et l'étude d'une matière colorante techniquement importante. Pour réfuter cette accusation, il suffira de compléter par quelques additions essentielles l'exposition historique que M. Doebner a donnée lui-même.

En addition à ses recherches sur la phtaléine et sur la salicéine de la diméthyle-aniline, qui furent les premières matières colorantes vertes, directement préparables à l'aide de cette base, l'un de nous (1) a observé en 1877 qu'il se produit, au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline, en présence du chlorure de zinc, une base incolore ayant la formule $C^{23}H^{26}N^2$, base dont « les sels, surtout en solution alcoolique, s'oxydent rapidement pour former des matières colorantes d'un beau vert bleu. »

On ne pouvait guère prévoir alors, vu le prix élevé de l'essence d'amandes amères, qu'il fût possible d'employer avec succès dans les arts ces produits qui possédaient toutes les propriétés d'une bonne matière colorante, fixable sur la fibre. L'étude scientifique de ces produits a subi une longue interruption par le travail sur la rosaniline, que nous avons fait en commun.

En décembre de la même année, nous avons trouvé que la rosaniline et les matières colorantes qui lui étaient alliées étaient des dérivés de triphényle-méthane. Il ne fallait pas être grandement doué de l'esprit de combinaison pour reconnaître la relation de ces matières colorantes vertes avec la rosaniline; aussi, en avons-nous bientôt repris l'étude

(1) *Berichte der deutchen chemischen Gessellschaft*, t. X, p. 1625.

en commun. Une observation sur ce sujet se trouve dans la notice de O. Fischer (1) : *Sur les produits de condensation des bases aromatiques tertiaires*, du 1er mai 1878, où les propriétés colorantes de ces produits, qui ne pouvaient être considérés que comme des sels différents de la même base colorée, sont mentionnées encore une fois et où les relations de ces produits avec la rosaniline sont signalées sans ambiguïté.

Immédiatement après (2) nous sommes arrivés, par les expériences décisives que nous avons faites sur la constitution de la rosaniline, à l'opinion que nous avons encore soutenue plus tard sur la nature du vert d'essence d'amandes amères.

Sur ces entrefaites, le brevet relatif au procédé de Doebner pour la production du vert malachite avait été demandé le 29 mars. Ce brevet vint plus tard à notre connaissance; il ne contenait rien qui pût influencer en quoi que ce soit nos expériences et nos opinions sur le vert d'essences d'amandes amères.

Ce n'est qu'après l'apparition des notices, mentionnées précédemment, sur le vert d'essence d'amandes amères qu'eut lieu la première publication de M. Doebner (3) sur le vert malachite; il y donnait, du reste, la première analyse du produit et il étudiait la manière dont ce produit se comporte en présence des agents réducteurs. Déjà dans ce Mémoire, M. Doebner s'efforce de mettre en doute, autant que possible, l'existence du vert d'essence d'amandes amères; il ne parle que de produits verts, et il ignore nos assertions sur la relation de cette matière colorante avec le groupe de la rosaniline. Si, dans notre Mémoire ultérieur, après avoir réduit le vert d'essence d'amandes amères à l'état de leucobase, réduction décrite pour le vert malachite, nous nous sommes déclarés pour l'identité des deux produits, et, si en même temps nous nous sommes bornés à caractériser l'ignorance de nos assertions antérieures sur la nature du vert d'essence d'amandes amères et sur les relations avec la rosaniline comme une contestation de nos opinions, M. Doebner ne peut pas trouver là le droit de déclarer que notre exposition défigure les faits.

Il en est de même de notre observation sur la fabrication industrielle du vert d'essence d'amandes amères. Nous n'avons pas voulu contester à M. Doebner le mérite d'avoir, par sa découverte, donné le premier essor à l'utilisation industrielle de cette matière colorante.

Cependant, comme son procédé était protégé par un brevet, il ne devait pas être étonnant que l'intérêt des chimistes qui s'occupent des matières colorantes se tournât avec plus de vivacité vers l'ancienne méthode publiée. Les difficultés de la préparation industrielle de l'essence d'amandes amères étaient beaucoup plus petites qu'on ne l'avait cru au début; la condensation de cette essence par la diméthyle-aniline se produit très-nettement (4), et l'oxydation postérieure de la leucobase fournit un rendement satisfaisant en matière colorante.

Bref les efforts des industriels furent bientôt si heureux que nous pouvions déjà, au commencement de décembre de l'année passée, recevoir d'une fabrique de couleurs de grandes quantités du vert d'essence d'amandes amères, sous forme de sel double de chlorure de zinc. Nous étions donc autorisés à parler, dans notre Mémoire postérieur, d'une production industrielle de cette matière colorante.

Nous pouvons ajouter maintenant à cette observation une communication que la direction de la fabrique badoise d'aniline et de soude a eu l'obligeance de nous faire parvenir : — les premiers essais pour l'utilisation du vert d'essence d'amandes amères y ont été faits au mois de mars de l'année dernière, c'est-à-dire avant que le brevet pour le vert malachite n'eût été demandé; la méthode industrielle de préparation du produit était

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 950.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1081.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschuft*, t. XI, p. 1236.

(4) Il faut modifier la prescription antérieure pour la préparation du tétraméthyle-diamidotriphényleméthane en ce sens qu'il est préférable de chauffer la masse immédiatement à 100 degrés.

déjà fixée fin avril, et la matière colorante que cette fabrique livre au commerce sous le nom de *vert Victoria* est préparée exclusivement selon le procédé à l'essence d'amandes amères.

## Des matières colorantes du groupe de la rosaniline.

Par ÉMILE FISCHER et OTTO FISCHER (1).

### VERT D'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

L'oxydation de la leucobase obtenue au moyen de l'essence d'amandes amères s'opère facilement, d'après notre procédé, quand on en traite la solution faiblement sulfurique, étendue, par le bioxyde de manganèse, finement divisé, à froid. Il faut éviter un plus grand excès d'acide et d'agent oxydant, sans quoi la matière colorante subit des changements ultérieurs. On peut, dans des opérations en petit, précipiter la matière colorante, après addition de chlorhydrate d'ammoniaque, dans la solution vert foncé séparée du bioxyde de manganèse, et extraire cette matière colorante par l'éther. Le sel double de chlorure de zinc qui cristallise et qui est difficilement soluble dans l'eau froide est très-propre à la purification de la base. Ce sel, à l'état pur, forme des feuillets verts, d'un éclat magnifique. En le décomposant par l'ammoniaque, on obtient la base libre, en flocons presque incolores, qui cristallisent dans l'alcool en prismes incolores, souvent réunis en agrégations globulaires.

Parmi les sels de cette base, nous avons encore analysé ultérieurement le picrate. Les valeurs trouvées se rapprochent beaucoup des nombres que Doebner a donnés pour le picrate du vert malachite :

| | Trouvé. | Doebner. Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| C............. | 62.04 | 62.23 | 62.55 |
| H............. | 5.05 | 5.07 | 5.32 |

Le sel cristallise dans la benzine chaude, ainsi que la combinaison correspondante du vert malachite, en aiguilles d'un éclat d'or.

On observe la même concordance pour les autres sels des deux bases. On n'observe pas de différence essentielle dans leurs propriétés colorantes, et comme enfin les produits de réduction ne diffèrent, ni par le point de fusion, ni par la forme cristalline, il nous semble qu'il y a là assez de motifs pour admettre que les deux bases sont identiques.

Une troisième matière colorante enfin est vraisemblablement identique avec les deux produits; on l'obtient d'après une méthode qui peut être considérée comme une combinaison des deux autres. C'est le produit vert qui se forme, au moyen du chlorure de benzoyle et de la diméthyle-aniline, en présence du chlorure de zinc, et que O. Fischer (2) a également mentionné le premier.

Si l'on ajoute à un mélange de 1 partie de chlorure de benzoyle et de 2 parties de diméthyle-aniline en vases ouverts la moitié environ de son poids de chlorure de zinc, le mélange ne tarde pas à s'échauffer et à se colorer en un beau vert bleu. Lorsque la première réaction est passée, on chauffe la masse, en la remuant fréquemment, en présence de l'air, au bain-marie, jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzoyle soit disparue. Le produit de la réaction contient, en quantités variables, différents corps dont l'un est incolore et identique avec celui que O. Fischer (3) a obtenu au moyen de l'acide benzoïque, de la diméthyle-aniline et de l'anhydride phosphorique (point de fusion 38-39 degrés).

La matière colorante formée simultanément présente toutes les propriétés du vert d'es-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, t. XII, p. 796.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 952.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 958.

sence d'amandes amères et fournit également, lors de la réduction, une leucobase qui fond à 102 degrés :

| | Trouvé. |
|---|---|
| C | 83.4 |
| H | 7.8 |

Le rendement obtenu selon ce procédé est soumis essentiellement à l'influence oxydante de l'oxygène atmosphérique. A l'abri de ce dernier, il se forme, en effet, en grande partie, au lieu de la matière colorante, la leucobase qui lui correspond.

Le chlorure de benzoyle est alors vraisemblablement réduit, par suite de réactions compliquées, à l'état d'essence d'amandes amères.

Nous considérons la matière colorante comme étant identique avec le vert d'essence d'amandes amères et le vert malachite ; il y aurait donc trois méthodes pour la synthèse de ce produit ; deux d'entre elles ont déjà acquis une importance technique ; la troisième a un intérêt théorique spécial, parce qu'elle permet de préparer les produits de substitution de la matière colorante les plus différents à l'aide des différentes acides benzoïques de substitution ou des chlorures de ces acides.

### RÉDUCTION DU VERT D'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

En réduisant la matière colorante par le zinc et par l'acide sulfurique, nous avons obtenu précédemment une leucobase qui, après cristallisation dans l'alcool, formait de fines aiguilles, d'un éclat soyeux, fondant à 102 degrés. Du reste, cette leucobase présentait, dans ses réactions, une grande ressemblance avec le tétraméthyle-diamidotriphényleméthane, mais elle s'en distinguait par sa forme cristalline et par son point de fusion plus élevé. En soumettant le vert malachite au même traitement, M. Doebner a obtenu une leucobase dont il indique le point de fusion, d'abord à 97-98 degrés et plus tard à 101 degrés. Il a déclaré que cette base était identique avec le tétraphényle-diamidotriphényleméthane, parce que ce dernier fond également à 101 degrés et non à 93-94 degrés. Ces observations de M. Doebner sont aussi exactes, mais aussi incomplètes que les nôtres. La leucobase obtenue au moyen de l'essence d'amandes amères et de la diméthyle-aniline présente, en effet, comme nous l'avons récemment trouvé, plusieurs modifications physiquement différentes, dont l'une cristallise en feuillets fondant à 93-94 degrés, l'autre en petites aiguilles fondant à 102 degrés. Les deux modifications ont pu être ramenées partiellement l'une à l'autre, par des essais variés de cristallisation, avec emploi de dissolvants différents, d'une température différente.

Pour nous assurer complétement qu'il y a ici, en réalité, isomérie physique des mêmes combinaisons, nous avons engagé M. O. Lehmann (1), de Mulhouse, qui s'est occupé spécialement de ces phénomènes, à comparer, par son excellente méthode d'essai microscopique, différents spécimens de la leucobase obtenue au moyen de l'essence d'amandes amères et par réduction de la matière colorante.

M. Lehmann nous communiqua : « Tous les spécimens se présentent d'une manière concordante, selon les circonstances, en trois modifications physiquement isomères, différentes. L'une de ces modifications forme des cristaux aciculaires, réunis en houppes, cristaux dont le point de fusion est situé à 102 degrés, qui cristallisent dans le système monosymétrique ou asymétrique ; la seconde forme constitue des cristaux foliacés, du système asymétrique, souvent géminés, dont le point de fusion se trouve à 93-94 degrés. Indépendamment de ces deux cristaux, il existe encore une troisième modification sous forme de sphérocristaux, à fins rayons, dont le point de fusion est situé encore plus bas, mais n'a pas encore pu être déterminé exactement. On obtient des cristaux des trois modifications lorsque la masse fondue se solidifie lentement à une température de 70-80 degrés. »

Faire cristalliser dans la benzine est le moyen le plus facile d'obtenir la première mo-

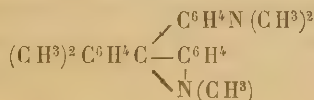
(1) O. Lehmann. Dissertation inaugurale : *Uber physi Kalische Isomerie.* Leipzig, 1877.

dification à l'état pur; la cristallisation dans l'alcool est le meilleur procédé pour obtenir la seconde. Souvent on obtient un mélange des deux modifications, dont le point de fusion varie entre 95-99 degrés.

D'après ces résultats, nous ne pouvons plus longtemps mettre en doute l'identité que la leucobase, obtenue au moyen du vert d'essence d'amandes amères et du vert malachite, présente avec le tétraméthylediamidotriphényleméthane, ni suspecter les conclusions que M. Doebner a tirées de ce fait pour la formule empirique du vert malachite. Neanmoins, nous croyons devoir présenter ici une série d'observations sur des matières colorantes du même groupe, observations qui paraissent être en contradiction avec cette conclusion et qu'il est beaucoup plus facile de faire accorder avec notre conception antérieure de la constitution du vert d'essence d'amandes amères. De ce nombre est surtout le mode de formation, décrit par nous il y a quelque temps, du violet de méthyle à l'aide d'une leucobase qui, d'après la synthèse, doit être considérée comme une paraleucaniline hexa-méthylée.

La transformation de cette base en violet a lieu exactement dans les mêmes conditions et avec les mêmes phénomènes que la formation du vert d'essence d'amandes amères. Seulement l'opération exige moins de précaution, parce que le violet est moins stable que le vert en présence d'un excès d'agent oxydant. Par suite, le rendement en matière colorante est presque quantitatif. Cette substance est presque identique avec le violet de méthyle préparé au moyen de la diméthyle-aniline pure. Les deux matières colorantes ne présentent aucune différence dans toutes leurs propriétés. Il en est de même des leucobases, produites par réduction de ces bases et décrites plus loin.

Le violet de méthyle a très-vraisemblablement, d'après les analyses de A. W. Hoffmann, la formule $C^{24}H^{27}N^{3}H^{2}O$. Comme, en outre, il se produit par méthylisation directe de la pararosalinine, l'hypothèse d'une liaison directe entre le carbone du méthane et un groupe azoté, comme dans la formule de constitution :



$$(CH^3)^2C^6H^4C \begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 \\ N(CH^3) \end{cases}$$

présente un grand degré de vraisemblance. Le produit de réduction du violet de méthyle devait donc être différent de l'hexaméthyleparaleucaniline. C'est ce qui paraît avoir lieu, en effet, d'après nos expériences. Nous avons déjà préparé la base décrite par A.-W. Hofmann (1) à l'aide d'un violet de méthyle très-pur du commerce (violet cristallin B de la maison Bindschedler et Busch de Bâle), ainsi qu'à l'aide de la matière colorante qui se produit par oxydation de l'hexaméthyleparaleucaniline. Les deux produits cristallisent dans l'alcoól en fins feuillets incolores et fondent également à 163-165 degrés.

L'analyse a donné les valeurs suivantes qui concordent exactement avec les nombres trouvés par A. W. Hofmann :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{24}H^{29}N^{3}$. |
|---|---|---|
| C............ | 80.07 | 80.2 |
| H............ | 8.3 | 8.08 |

Ces nombres ne décident cependant pas si la teneur en méthyle est plus ou moins grande. La base diffère beaucoup de l'hexaméthyleparaleukaline (point de fusion 250 degrés) par son point de fusion, par sa plus grande solubilité dans l'alcool et par sa plus grande instabilité en présence des agents oxydants. Nous n'avons pas pu observer jusqu'à présent que les deux bases se transformassent l'une en l'autre; de sorte qu'ici l'hypothèse d'une isomérie physique est provisoirement peu vraisemblable.

Toutes ces observations conduisent uniformément à penser que la formation du violet

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 361.

de méthyle à l'aide de l'hexaméthyleparaleukaniline a lieu, en effet, avec dédoublement d'un groupe de méthyle, selon l'équation de réaction précédemment donnée par nous.

Si, maintenant, le vert d'essence d'amandes amères, malgré l'analogie de son mode de formation, contenait quatre groupes de méthyle, et s'il était constitué selon la formule que Doebner a donnée vraisemblable pour le vert malachite, les deux corps apparemment devaient être regardés comme les représentants de deux classes de corps essentiellement différentes. Nous croyons cependant que d'autres expériences, expliquant la connexion entre la série verte et la série violette pour les matières colorantes de triphényleméthane nous autorisent à conclure qu'il n'en est pas ainsi. Nous sommes parvenus, en effet, à obtenir, par voie synthétique, au moyen de l'acide paranitrobenzoïque et de la diméthyleaniline, une matière colorante verte que nous considérons comme du vert de mononitrobenzaldéhyde et qui, réduite avec précaution, fournit une matière colorante violette appartenant vraisemblablement à la série de la rosaniline.

### VERT DE PARANITROBENZALDÉHYDE

Pour préparer cette substance, on ajoute à un mélange constitué par 1 molécule de chlorure de paranitrobenzoyle pur, cristallisé, et 2 molécules de diméthyle-aniline la moitié de son poids de chlorure de zinc, et l'on chauffe, en remuant, au bain-marie, jusqu'à ce que la masse, qui se colore bientôt en vert, ait pris une consistance visqueuse. On fait bouillir avec assez d'acide chlorhydrique concentré le produit de la réaction, qui se solidifie à froid, et, après refroidissement, on sépare au moyen du filtre l'acide nitrobenzoïque régénéré et d'autres produits non basiques. La liqueur filtrée est saturée de lessive de soude, et l'huile séparée, de couleur foncée, est extraite par l'éther.

Cette dernière est évaporée et le résidu est débarrassé de diméthyle-aniline par distillation avec de la vapeur d'eau. Il reste alors une masse demi-solide, de couleur foncée, qui, par ébullition avec de petites quantités d'alcool, abandonne la matière colorante sous forme d'une poudre cristalline, jaune foncé. Par cristallisation dans beaucoup d'alcool chaud, on obtient la combinaison en prismes jaunes, ténus, d'un éclat d'or.

Les analyses de la substance desséchée dans le vide montrent qu'elle n'est pas plus oxygénée que la rosaniline libre; elles ne décident cependant pas avec certitude sur sa composition :

| | Trouvé. | | Calculé pour $C^{23}H^{23}N^3O^2H^2O$, | $C^{22}H^{21}N^3O^2 + C^2H^6O$. |
|---|---|---|---|---|
| C............ | 71.2 | 71.1 | 70.6 | 71.10 |
| H............ | 6.7 | 6.8 | 6.4 | 6.67 |
| N............ | 10.6 | .... | 10.7 | 10.37 |

C'est, on le voit, avec la dernière formule que les nombres concordent le mieux.

Cependant, nous n'avons pas pu déceler directement l'alcool. La substance, lorsqu'on la dessèche jusqu'à 140 degrés, ne perd pas de poids; à une température plus élevée commence une décomposition plus profonde et l'on perçoit l'odeur intense de l'aldéhyde formique. Peut-être la combinaison est-elle un éther éthylique correspondant à l'hydrate de rosaniline. La combinaison se dissout dans les acides minéraux étendus, avec une couleur d'un beau vert, qui passe au jaune foncé par addition d'acides concentrés. Les sels sont décomposés en partie par addition d'eau, avec élimination de la base. Les solutions dans l'acide acétique ou dans les acides minéraux étendus colorent la laine et la soie en un vert magnifique.

Le picrate forme des aiguilles ténues, microscopiques; il est très-difficilement soluble dans la benzine ; il se dissout un peu plus facilement dans l'alcool bouillant. Les analyses n'ont pas encore donné de nombres décisifs. La combinaison ne se distingue guère du vert d'essence d'amandes amères que par sa plus faible solubilité, par la couleur jaune de la base libre et par sa plus faible basicité. Pour le reste, le picrate présente la plus grande analogie avec ce vert.

Ce qui est particulièrement caractéristique, c'est la manière dont la combinaison se

comporte en présence des agents de réduction. Quand on traite avec précaution par la poussière de zinc la solution faiblement acidulée de la combinaison dans l'alcool étendu, la couleur, verte d'abord, passe par le bleu violet pour arriver à un violet-rouge magnifique. La matière colorante, ainsi formée, colore la laine et la soie d'une manière analogue à ce que font les dérivés violets de la rosaniline. Réduite davantage, elle se transforme en une leucobase qui, par oxydation, repasse avec la plus grande facilité à l'état de violet. Nous n'avons pas pu, faute de matière, étudier exactement cette base; nous croyons cependant qu'elle est une leucaniline méthylée. La transformation de la matière colorante nitrosée en violet est analogue à la formation de la rosaniline au moyen du trinitrotriphénylecarbinol. D'abord ont lieu apparemment la transformation du nitro-groupe en amido-groupe, et en même temps le changement de couleur bien apparent. Ce n'est que par action bien prolongée de la poussière de zinc que la matière colorante est réduite à l'état de leucobase. Nous croyons pouvoir conclure de cette expérience que, dans le violet de méthyle aussi, c'est le troisième amido-groupe, situé dans la position *para*, qui détermine la différence de couleur avec le vert d'essence d'amandes amères. Cependant, cette influence si évidente du troisième amido-groupe sur la nuance dépend essentiellement de la position de ce groupe, ainsi que nous l'ont montré des expériences ultérieures sur le vert de métanitrobenzaldéhyde.

### VERT DE MÉTANITROBENZALDÉHYDE

On prépare cette matière colorante selon la même méthode que le vert d'essence d'aamndes amères, en oxydant le nitrotétraméthyle-diamidotriphényleméthane que l'on produit au moyen du métanitrobenzaldéhyde et de la diméthyle-aniline. La condensation entre la nitrobenzaldéhyde de diméthyle-aniline avec le chlorure de zinc se produit très-nettement quand on emploie la température du bain-marie. Le nitrotétraméthyle-diamidotriphényleméthane possède un pouvoir de cristallisation remarquable. Il se sépare de l'alcool en prismes jaunes, de la benzine généralement en aiguilles janne d'or, groupées concentriquement. Il est assez difficilement soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans la ligroïne, facilement dans la benzine.

Le corps se dissout dans les acides en prismes incolores. Le point de fusion est situé à 152 degrés.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2$. |
|---|---|---|
| N | 11.6 | 11.2 |

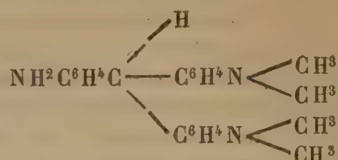
La matière colorante obtenue par oxydation au moyen du nitrotétraméthyle-diamidotriphényleméthane présente, dans ses propriétés colorantes et dans la manière dont se comportent ses sels, la plus grande analogie avec le vert de paranitrobenzaldéhyde Nous n'avons pas encore obtenu, à l'état pur, la base libre qui cristallise difficilement; par contre, l'analyse du picrate montre que la matière colorante appartient également à la série du vert d'essence d'amandes amères.

Ce vert cristallise dans l'alcool ou dans la benzine en petites aiguilles vertes, réunies souvent en agrégats sphériques.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{29}H^{26}N^6O^9$. |
|---|---|---|
| C | 57.3 | 57.7 |
| H | 4.3 | 4.3 |

Quand on réduit cette matière colorante de la même manière que la para-combinaison, on n'observe aucune trace de coloration violette; la couleur verte de la solution disparaît peu à peu, et il se forme une leucobase qui cristallise. Cette dernière fournit toujours, de nouveau, par oxydation, une matière colorante verte, dont la nuance n'est pas essentiellement différente de celle du vert d'essence d'amandes amères.

**Le tétraméthyle-triamidotriphénylemethane :**




qui se produit lorsque le nitrotétraméthyle-diamidotriphénylemethane mentionné plus haut est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, présente exactement les mêmes propriétés.

Cette base cristallise en formes analogues à celles du tétraméthyle-diamidotriphénylemethane. Les cristaux forment généralement de petites aiguilles incolores, réunies en agrégats incolores. La manière la plus facile d'obtenir la base pure est de la faire cristalliser dans la ligroïne. Le point de fusion est situé à 130 degrés.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C............ | 80.1 | 80.0 |
| H............ | 8.02 | 7.8 |

On n'arrive pas non plus, en traitant cette leucobase par l'iodure de méthyle, à la série de la rosaniline. Lorsqu'on chauffe la leucobase avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique à 115°-120°, il se forme, comme produit final, une combinaison d'ammonium qui correspond à la paraleucaniline complétement méthylée, découverte par A.-W. Hofmann, mais qui en est complétement différente. L'iodure cristallise avec une facilité extraordinaire et est très-facilement soluble dans l'eau. Nous nous sommes servis, pour l'analyse, du sel double de platine, difficilement soluble, que l'on obtient, sous forme de poudre cristalline, jaune brun, en traitant l'iodure par le chlorure d'argent et en précipitant en solution aqueuse par le chlorure de platine. L'analyse concorde assez bien avec la formule d'un tramidotriphénylemethane neuf fois méthylé,

| | Trouvé. | | Calculé pour $2\,C^{19}H^{13}[N(CH^3)^3Cl]^3 + 3\,PtCl^4$ |
|---|---|---|---|
| Pt........... | 28.34 | 26.22 | 28.6 |
| Cl........... | 30.78 | ..... | 30.94 |

Quand on chauffe l'iodure sec pendant quelque temps, à l'air, il se dégage de l'iodure de méthyle et il se forme de nouveau une matière colorante verte.

Lorsqu'on traite de la même manière la leucaniline complétement méthylée que nous avons préparée au moyen de pararosaniline pure, selon la méthode de A.-W. Hofmann et qui doit être considérée également comme un dérivé neuf fois méthylé de la leucobase, on n'obtient jamais que du violet de méthyle comme unique matière colorante.

On voit par là combien la formation de matière colorante, dans la série du triméthylemethane dépend de la position des divers amido-groupes.

Nous nous proposons de préparer de la même manière l'orthonitro-dérivé du vert d'essence d'amandes amères préparé au moyen d'acide orthonitrobenzoïque et d'étudier la manière dont il se comporte en présence d'agents réducteurs.

*(La suite prochainement.)*

# SUR L'OUTREMER

Par M. le docteur Knapp, à Brunswick.

(DEUXIÈME PARTIE)

La première partie de la recherche sur l'outremer, que nous avons publiée en commun avec le docteur P. Ebell (1), avait pour objet l'exposé des phénomènes qui se manifestent dans la préparation de l'outremer brut et sa transformation en bleu, exposé exempt de toute hypothèse et de toute conjecture, et strictement limité à l'observation des faits.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous occuperons d'un certain nombre d'expériences qui, à vrai dire, n'ont pas de rapport immédiat avec l'outremer, mais qui sont de nature à fournir des éclaircissements précieux sur la nature de cette matière colorante. A ce titre, elles rentrent dans le cadre de notre étude. La plupart des faits dont nous avons à parler sont connus depuis longtemps; les autres n'avaient pas encore été observés, et ceux-ci sont particulièrement intéressants. Tous ces faits sont caractérisés par ce phénomène qui leur est commun : la production d'une couleur bleue très-analogue ou même identique à celle de l'outremer et lui ressemblant aussi, dans une certaine mesure, par son mode de formation.

Voici ces expériences :

D'après une observation de Dressel, des bombes de noséane, exposées au milieu de charbons en combustion, prennent une couleur bleue; quelquefois cette couleur tire sur le vert, mais le plus souvent elle est parfaitement pure.

La noséane est un mélange de hauyine et de sodalithe. La hauyine, ayant été chauffée au rouge dans un creuset de platine, s'est colorée en un beau bleu de ciel lorsqu'on y a introduit une pincée de fleur de soufre.

Cette expérience, que Dressel recommande comme moyen pour reconnaître le minerai, a été répétée depuis sur une pierre incrustée de petits cristaux d'hauyine, et elle a confirmé l'exactitude de l'observation signalée.

Un autre fait remarquable a été observé à Brunswick, dans le cours d'une recherche sur la coloration du verre en jaune par le sulfure de sodium.

On fit fondre au chalumeau du borax déshydraté ordinaire dans un creuset de porcelaine et on introduisit dans la masse fondue du sulfure de sodium en petits morceaux de la grosseur d'un pois, en agitant le mélange. Le flux prit une couleur jaune (comme dans les verres de silice ordinaires); puis, lorsqu'on ajouta une plus grande quantité de foie de soufre, sa couleur passa au rouge-brun foncé.

Une petite portion de cette masse, qu'on a laissée refroidir, était d'une transparence parfaite.

Lorsque, continuant à le maintenir en fusion, on ajouta au flux, par petites quantités et en agitant, de l'acide borique anhydre et pulvérisé, on fut surpris du changement de couleur qui se produisit. Aux premières portions d'acide borique qui avaient pénétré dans le flux, la couleur devint très-foncée; elle passa au brun intense, puis, à mesure qu'on ajoutait de l'acide, elle devenait brun-noir et enfin complétement noire. A ce moment, un échantillon retiré du creuset et refroidi fut placé sous le microscope en lame mince. C'était un verre incolore troublé par un nuage de corpuscules très-fins. A la lumière transmise, ce nuage est d'un noir intense, par conséquent absolument opaque; à la lumière réfléchie, il est d'une couleur fauve, avec un léger reflet métallique. Maintient-on encore ce verre de borax en flux, pendant quelque temps, après l'apparition de la couleur noire, il s'éclaircit;

(1) Le docteur Ebell, appelé dans l'intervalle à d'autres occupations, a été empêché de prendre part à cette recherche. (Voir cette première partie *Moniteur scientifique*, mai, 1879, p. 542, livr. 449.)

le nuage de corpuscules s'évanouit, et l'on a un verre d'un beau bleu, parfaitement transparent.

La couleur tire sur le violet (exactement comme l'outremer de soude), mais à un degré moins prononcé. Elle persiste après le refroidissement; elle s'est conservée sans altération jusqu'à ce jour dans deux échantillons datant de plus de deux ans. Aux températures plus élevées, vers le rouge blanc, le verre de borax redevient noir, pour bleuir de nouveau; après quoi sa couleur disparaît complétement sous un dégagement continu de produits sulfurés.

On sait que l'outremer bleu se change aussi en un verre noir quand il est chauffé jusqu'à la fusion. Des écailles de ce verre, vues au microscope, sont transparentes, d'une couleur assez désagréable et parsemées de petites bulles au milieu desquelles se trouve un corpuscule noir opaque.

Une couleur bleue nuancée de violet, exactement pareille à la précédente, se développe quand on fait fondre du rhodanure de potassium. A la température de fusion et un peu au-delà, ce sel très-fusible forme un liquide incolore qui, au rouge, passe brusquement au bleu en conservant sa fluidité et sa transparence. Par le refroidissement, il se décolore avant même de se solidifier; puis, si on le réchauffe, il redevient bleu, et ainsi de suite. On peut répéter indéfiniment l'expérience.

Exposé à une fusion prolongée à la température rouge, le rhodanure de potassium abandonne une matière noire peu abondante, la couleur bleue disparaît et, après le refroidissement, il forme un gâteau de sel incolore, dont le fond seulement est teint en gris foncé par la matière noire. Au contact de l'eau, le sel se dissout, tandis que la matière noire reste à l'état solide. Le rhodanure de potassium ainsi décoloré après une fusion prolongée ne bleuit plus par la seule élévation de la température; mais il reprend cette couleur si on le fond avec du soufre.

Des phénomènes exactement semblables se produisent lorsqu'on introduit du soufre dans le cyanure de potassium fondu. L'expérience réussit surtout si, avant de le chauffer, on mêle au cyanure réduit en poudre le quart de son poids de fleur de soufre. Ce mélange fond très-facilement; il est beaucoup plus fusible que le cyanure de potassium seul.

Entré en fusion, il se colore d'abord en rouge brun, puis en bleu. En ajoutant du soufre à plusieurs reprises, la masse fondue en absorbe encore beaucoup; en même temps elle dégage avec effervescence des vapeurs sulfureuses, tandis que la matière noire se sépare en quantité beaucoup plus grande que dans le cas du rhodanure.

Au moment où le dépôt noir se forme, la couleur bleue disparaît plus ou moins; elle reparaît à chaque nouvelle addition de soufre. Refroidie dans cet état, le flux forme un gâteau qui, à l'extérieur, est noir bleuâtre, tandis qu'à l'intérieur il est couleur d'argile avec une légère teinte verte. Traité par l'eau, ce gâteau donne un résidu noir insoluble et une lessive jaune dans laquelle les acides précipitent du soufre (1).

Déjà Ritter avait exprimé des regrets que la couleur bleue du rhodanure de potassium surchauffé pendant la fusion ne puisse être fixée. En effet, le rhodhanure de potassium fondu avec du kaolin, des éléments de l'outremer, des silicates, ne donne au lavage que des résidus complétement blancs. Le platine cependant est coloré en bleu ou en bleu noir par le rhodanure fondu et surchauffé.

L'observation suivante, qui doit également trouver place ici, nous est communiquée obligeamment par M. Max Müller :

Une solution de sulfovinate de potasse et d'hyposulfite de potasse, chauffée dans un tube soudé à la lampe, prend une couleur bleue qui disparaît lorsqu'on ouvre le tube (2).

En versant rapidement 50 à 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de perchlorure de fer, la liqueur se revêt d'une couleur bleue intense.

(1) Le cyanure de potassium du commerce renfermait, comme toujours, de la soude caustique.

(2) Il paraît qu'on a observé le même phénomène avec plusieurs autres matières organiques renfermant du soufre sous forme de $SH^2$.

Autre expérience : elle a été faite pour la première fois par Wœhler (1). Dans une solution de perchlorure de fer, on verse rapidement 50 à 100 fois son volume d'hydrogène sulfuré : la liqueur prend aussitôt une couleur bleu foncé. La couleur ainsi formée ne dure qu'un instant, car la liqueur est aussitôt troublée par un précipité de soufre, et la coloration bleue disparaît.

D'après M. Schiff (2), une solution de foie de soufre, ajoutée au perchlorure, y produit la même couleur bleue, qui est tout aussi éphémère.

Au contraire, si l'on verse, goutte à goutte, du perchlorure de fer dans une solution de sulfure de sodium en excès, il se produit un précipité jaune, qui, graduellement, passe d'abord au vert, puis au bleu sombre. Ce bleu persiste et ne disparaît qu'après une demi-heure.

Mentionnons enfin l'expérience suivante de F. C. Vogel (3). L'anhydride sulfurique et le soufre, en réagissant l'un sur l'autre à la température ordinaire, donnent des produits de couleurs diverses, suivant les proportions des éléments du mélange. S'il y a plus de soufre que l'acide n'en peut fixer, la couleur du produit est brune ; s'il y a plus d'anhydride, elle est verte; si l'anhydride est en excès considérable, on a une liqueur d'un beau bleu.

D'après Wach, cette liqueur se forme quand la quantité d'anhydride est égale à environ dix fois celle du soufre.

Dans l'eau la liqueur bleue se décompose, ainsi que les deux autres, en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre. Sous l'action de la chaleur, elle dégage de l'acide sulfureux. Avec les alcalis et les terres, elle forme des sulfates avec dégagement du même gaz.

Exposé à la lumière, notamment à la lumière solaire directe, le produit bleu pâlit et se change peu à peu en la combinaison brune.

D'après Fischer, des traces d'humidité sont nécessaires pour que la réaction de l'anhydride sur le soufre puisse s'accomplir (4).

Des mélanges de beaucoup d'anhydride avec de l'acide sulfurique hydraté produisent aussi du bleu en réagissant sur le soufre.

Nous aurons plus tard l'occasion de revenir avec plus de détails sur les divers phénomènes que nous n'avons fait ici qu'énumérer. Pour le moment nous nous contenterons en terminant de présenter quelques remarques générales.

Dans toutes les expériences dont il vient d'être question, la production de la couleur bleu d'outremer est liée à la présence du soufre dans les diverses combinaisons; dans toutes aussi, à l'exception peut-être de la dernière, il y a eu décomposition de ces combinaisons et séparation du soufre, soit par un réactif, soit par dissociation.

Dans le cas de la hauyine, la formation du bleu par le soufre en combustion est absolument semblable à la formation du bleu d'outremer. Ce minerai zoolithique est composé d'alumine, d'un peu d'oxyde de fer, de chaux, de potasse, combinés à la silice et à l'acide sulfurique. Il est décomposé par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré (3 pour 100 environ); il renferme, par conséquent, des sulfures sur lesquels les anhydrides, formés par la combustion du soufre (sulfureux et sulfurique), réagissent, dans l'expérience de Dressel, exactement comme sur l'outremer brut.

Dans le flux de borax, les altérations de la couleur bleue commencent en même temps que la réaction de l'acide borique sur le sulfure d'antimoine.

Dans l'expérience de Wœhler sur le perchlorure de fer et l'hydrogène sulfuré, l'apparition de la couleur bleue coïncide avec la formation du précipité de soufre, par suite de la décomposition de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de sodium.

Dans les deux cas suivants, du rhodanure de potassium et de l'hyposulfite de potassium, le développement de la couleur bleue paraît également se rattacher à la séparation de

(1) *Annalen der Phys. und Pharmacie*, t. LXXXVI, p. 373.
(2) *Annalen der Phys. und Pharmacie*, t. CXV, p. 68.
(3) *Schweigger's Journal der Chimie und Physik*, t. IV, p. 128.
(4) *Poggendorff's Annalen*, t. XVI, p. 119.

soufre ; seulement ici, au lieu d'être précipité par décomposition, le soufre est isolé par dissociation. Quand la cause du phénomène (une température élevée) cesse, celui-ci disparait également et le *statu quo ante* (la combinaison incolore) se rétablit, car il ne s'est rien passé dans l'intervalle qui pût en entraver ou empêcher le retour. Or, c'est ici précisément que l'analogie cesse pour les silicates et les borates, où le sodium, en se combinant avec l'anhydride doué du pouvoir bleuissant, ne peut plus reproduire le sulfure de sodium. Par conséquent, le phénomène de la formation de la couleur bleue paraît être indépendant des borates et des silicates, bien que leur présence soit essentielle pour la conservation et la durée de la couleur.

Dans notre Mémoire précédent nous avons exposé que, dans la calcination du mélange d'outremer, il y a d'abord décomposition de l'argile et formation de sulfure de sodium, et que c'est de la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre que résulte l'outremer brut. En effet, on obtient tout aussi bien l'outremer brut, en préparant séparément chacun des deux corps qui se forment dans la première phase de la calcination, et en les faisant ensuite réagir ensemble.

On a décomposé, dans ce but, du kaolin par le carbonate de soude ; on a lavé jusqu'à disparition de la réaction alcaline et on a séché. En broyant ce kaolin avec du sulfure de sodium, dans un mortier préalablement chauffé, on obtient une masse hépatique homogène qui, calcinée pendant quelque temps à la température de l'outremer, devient plus foncée, puis passe au vert, et se change facilement en bleu par la cuisson dans l'acide chlorhydrique gazeux. L'expérience confirme donc l'opinion énoncée.

Une preuve non moins claire et précise de la justesse de cette observation et de notre manière de l'interpréter nous est fournie par la coloration en bleu du borax, qui a été décrite plus haut.

Le verre rouge-jaune, qui se produit lorsqu'on mêle du sulfure de sodium au borax en fusion, correspond à l'outremer brut ; et le changement de sa couleur en bleu par l'acide borique anhydre est l'analogue de la transformation de l'outremer brut en bleu par la cuisson.

Mais la coloration bleue produite avec du borax nous enseigne encore d'autres faits importants :

1° La silice, pour la production du bleu, peut être remplacée par l'acide borique ;

2° Le borate donne un bleu aussi stable après le refroidissement que celui du silicate ;

3° Le bleu obtenu avec du borax se conserve même en fusion ignée, parce que son point de fusion est situé assez bas pour laisser le bleu inaltéré, tandis que, pour le motif contraire, le bleu d'outremer ordinaire se fond en une masse d'un gris noir dans les mêmes circonstances.

L'alumine n'est pas une condition indispensable pour la formation et la stabilité de la couleur bleue.

Ce dernier fait faisait concevoir la possibilité de produire du bleu d'outremer avec du silicate sans alumine. Il est vrai que des tentatives, faites antérieurement déjà dans ce sens, n'avaient pas abouti ; mais peut-être cela tenait-il à ce que les conditions qui conviennent à ce cas particulier n'avaient pas été remplies.

Cette supposition s'est trouvée vérifiée après une longue série d'essais sur une petite échelle, exécutés dans le tube soudé, sur la plaque de platine, sur le brûleur de Bunsen et au chalumeau.

Ces expériences ont démontré que la silice seule, à laquelle on associe du verre soluble, peut donner du bleu d'outremer. Rickmann vient, de son côté, de constater le même fait (1). Mais ces expériences ont démontré aussi que l'alumine seule, sans silice, acquiert également une couleur bleue, et enfin que beaucoup de corps autres que la silice et l'alumine, et de nature entièrement différente, en font autant. D'ailleurs, les expériences pour produire du bleu avec ces derniers corps peuvent compter parmi les plus hasardeuses et

(1) *Dinglers' Polytechnisches Journal*, 1879, t. CCXXXI, p. 365. — *Moniteur scientifique*, août 1879, p. 874.

les moins constantes de la chimie. Autant la préparation de l'outremer ordinaire et celle du bleu de borax sont des opérations sûres, autant les essais avec ces autres corps donnent des résultats vagues et incertains. Tantôt la couleur bleue se développe avec une facilité extrême, tantôt, au contraire, et c'est ce qui arrive le plus souvent, on compte par douzaines les opérations manquées. C'est que le résultat dépend d'une foule de conditions contraires qui doivent être remplies soit simultanément, soit isolément, et chacune dans une mesure déterminée. Ces conditions sont, en première ligne, la préparation du sulfure de sodium, puis la proportion entre les corps qui doivent réagir, le degré de décomposition et de pénétrabilité du corps qui doit être transformé en bleu, la prédominance de la réduction ou de l'oxydation, et enfin la température de la calcination et la durée de l'expérience. Si l'on ajoute à cela les propriétés pyrophoriques de plusieurs de ces mélanges et les illusions d'optique que l'on ne peut éviter qu'en ayant recours au microscope, on comprendra à quelle dure épreuve la patience et la persévérance sont soumises pendant la poursuite de ces phénomènes.

Les corps autres que la silice et l'alumine dont la coloration en bleu a réussi jusqu'à présent sont : le borate d'alumine, le phosphate de chaux, l'oxyde d'étain.

A la silice seule on ajoute un peu de verre soluble; les autres bleus s'obtiennent par la seule calcination avec du sulfure de sodium, sans aucun mélange.

La silice et l'alumine sont employées à l'état gélatineux et lavé, les phosphates sont fraîchement précipités du phosphate de soude et des sels des métaux terreux correspondants; de même l'oxyde d'étain est préparé exprès au moyen du bichlorure.

Après le soin qu'il faut apporter à ce que ces divers éléments soient employés à l'état bien décomposé, poreux et facilement pénétrable, leur mélange intime et homogène avec le sulfure de sodium est la condition la plus indispensable. Après la calcination, on obtient une masse plus ou moins frittée, suivant que l'exposition au feu a été plus ou moins prolongée. Dans l'eau, cette masse donne une solution jaune de sulfure de sodium, et le produit de la calcination.

L'aspect de celui-ci est très-variable, suivant la marche de l'opération. Dans les cas défavorables, ce produit est tantôt incolore et tantôt blanc ou noir, ou gris, ou brun, ou violet, ou bien il est bigarré de toutes ces couleurs à la fois. Dans les cas où l'opération a réussi, le résidu solide est bleu, quelquefois à peine coloré; d'autres fois bleu clair, bleu saturé comme l'outremer, et assez souvent bleu de velours, presque noir.

En les regardant au microscope, on peut se convaincre que les produits manqués sont moins mauvais que ne le fait croire leur apparence, car au milieu des grains de couleurs diverses, on en trouve, en plus ou moins grande quantité, qui sont colorés en bleu intense.

Quelques produits bleu clair se résolvent sous le microscope en un mélange de grains bleu foncé et d'autres incolores. Une préparation d'un bleu clair, très-agréable, que j'ai obtenue avec de l'alumine seule, était formée par un tel mélange.

De même que la couleur, la transparence également varie. Beaucoup de produits, vus à la lumière réfléchie, sont blancs avec une teinte gris jaunâtre, tandis qu'à la lumière transmise, ils sont d'un noir de velours et bleus sur les bords. D'autres, comme les violets, sont troubles et nuageux sous le microscope, ou bien ils sont transparents et bruns avec des parties noires dans les mêmes grains.

Les produits bleus également paraissent quelquefois opaques, mais c'est à cause d'une trop grande diffusion de la lumière par suite de la cassure, de l'agglomération irrégulière, etc.

Souvent aussi on rencontre un bleu faux, surtout dans les préparations qui, à l'œil nu, semblent bleues avec une teinte grise. Un microscope, même modérément grossissant, les montre décomposées en parcelles incolores renfermant chacune un point noir (1). Ce bleu, tirant sur le gris, se voit constamment dans les mélanges de silice ou d'alumine gélatineuses et de sulfure de sodium; il apparaît même avant la calcination, après la simple dessiccation.

(1) L'outremer, selon la définition de Stein, ne paraîtrait jamais bleu sous le microscope.

Tous les bleus mentionnés plus haut (silice, alumine, borate d'alumine, phosphate de chaux, oxyde d'étain), je les ai sous mes yeux. Ils sont d'un bleu véritable, sous forme de grains transparents d'un bleu saturé, comme ceux de l'outremer ordinaire. Tous ont été obtenus par la seule calcination avec du sulfure de sodium dans une opération unique.

On voit, d'après ce qui précède, que la réussite des divers bleus dépend d'un grand nombre de conditions qui doivent toutes être réunies et chacune à un degré déterminé. Ces conditions peuvent, dans la même opération, fût-elle exécutée sur la plus petite échelle, être réalisées sur certains points et manquer sur d'autres.

Ajoutons pour terminer que plusieurs silicates peuvent également être transformés en bleu au moyen du sulfure de sodium.

De la porcelaine en poudre fine, il a été déjà question il y a quelques temps.

Il existe aussi des expériences qui ont réussi avec du verre pulvérisé.

Dans un Mémoire prochain nous présenterons d'autres observations relatives au même sujet, et nous montrerons la relation qui existe entre les divers phénomènes que nous avons exposés. (*Journal de Dingler*).

---

## LA BIÈRE, REINE DES BOISSONS VINEUSES

Par M. DUBRUNFAUT.

En nous permettant de décerner une couronne royale à une précieuse boisson, nous n'entendons pas déifier la royauté et encore moins la défendre et la préconiser.

Préoccupé du seul besoin de bien définir notre pensée sur la valeur et l'importance de notre sujet, nous n'avons trouvé rien de mieux que de l'énoncer sous la forme la plus propre à la faire comprendre, quoique cette forme soit empruntée aux préjugés les moins respectables du fétichisme et du servilisme. La pauvre humanité est ainsi faite : il faut la voir telle qu'elle est et non pas telle qu'elle devrait être. Entrons en matière.

La découverte et la fabrication industrielle de la bière se perdent, comme celles du vin de raisin, dans la nuit des temps, c'est-à-dire qu'elles remontent indubitablement, comme l'âge de la pierre, à une époque préhistorique (1).

Comment comprendre que deux arts, qui s'appuient au plus haut degré sur les phénomènes les plus complexes et les plus mystérieux de la chimie organique et de la physiologie, aient pu être créés seuls de toutes pièces et sans le moindre secours de sciences et de savants, dont leurs merveilleuses réactions défient encore aujourd'hui la sagacité et l'esprit d'investigation le plus avancé?

On a pratiqué ces arts, en quelque sorte primitifs, comme l'agriculture pastorale, par une sorte d'instinct mécanique, et leurs principes, déduits uniquement de l'observation de phénomènes et de faits produits fortuitement, se sont constitués en une sorte d'art exclusivement pratique où la science moderne, qui doit obligatoirement s'appuyer sur l'observation, l'expérience et le raisonnement, a trouvé des points d'appui solides dus à l'observation attentive des faits.

On peut comprendre assez facilement comment des raisins fortuitement écrasés, qui entrent spontanément en fermentation alcoolique, en parcourent sans aucun soin particulier toutes les phases, pour fournir finalement une boisson fortifiante, enivrante et susceptible de conservation pendant le temps qui sépare deux récoltes; on peut comprendre que ces faits ont pu frapper l'attention d'observateurs d'ailleurs fort ignorants.

(1) L'histoire de la bière a été traitée d'une manière remarquable dans un Traité récent de la fabrication de la bière, publié par MM. Cartuyvels et Stammer. L'histoire de la bière y est beaucoup mieux traitée que dans tous les ouvrages spéciaux antérieurs, comme ceux de Lacambre, Mulder, etc. Bruxelles, 1879, Decq et Duhent; Paris, Baudry. Un vol. in-8°, avec de nombreuses gravures. — Prix : 16 francs.

On comprend encore comment ce moyen de suppléer à l'eau pour la satisfaction d'un besoin premier (*la soif*) a pu s'imposer à l'homme primitif; mais pour passer de là à la préparation complexe de la bière considérée comme boisson similaire et auxiliaire des vins de raisin, il y a là un abîme que l'intelligence des faits a peine à combler.

Quels progrès, en effet, n'a-t-il pas fallu accomplir dans l'art de l'observation pour reconnaître que les graines céréales, matières premières de la bière, graines qui se reproduisent partout, pourraient, à l'aide de certains artifices plus ou moins complexes, suppléer efficacement aux fruits précieux de la vigne, qui sont le privilége exceptionnel de quelques contrées et de quelques climats? Comment comprendre enfin la conception de la pensée merveilleuse de fabriquer partout, avec le seul secours des graines céréales, cette admirable boisson qui, après avoir porté longtemps le nom de *cervoise*, est généralement connue et employée aujourd'hui sous le nom de *bière*?

La bière des anciens était, à n'en pas douter, un produit de la fermentation alcoolique. Comme nos bières actuelles, elle était dépourvue d'arome bien caractéristique; mais, d'après les règles de l'analogie, qui ont dû servir de bases premières à son invention, on doit croire que la première bière fabriquée à l'imitation des vins de raisin a dû être le produit brut d'une farine de graines céréales délayée dans l'eau et fermentée spontanément comme le raisin, et sans autre préparation ni précaution. Que l'on juge par là de l'état informe sous lequel a dû se produire originairement cette boisson qui, grâce au temps et au progrès, est devenue plus tard un véritable rival du vin de raisins.

En effet, toutes les céréales brutes, réduites en farine, délayées dans l'eau en proportions suffisantes, peuvent, sous l'influence du temps et d'une température convenable (celle de l'atmosphère estivale ou printanière), subir une informe fermentation alcoolique.

Comment a-t-on pu passer graduellement et méthodiquement de cette préparation d'une boisson vineuse grossière à la découverte pratique des conditions qui permettent à la matière amylacée de se transformer en empois, puis en sucre sous l'influence de certaines matières qui, à l'exemple de la matière amylacée elle-même, sont en quelque sorte des principes constituants de toutes les graines céréales? On ignorait certainement la hiérarchie des transformations que la science moderne a découverte dans les dérivés de l'amidon avant d'arriver à l'état de boisson vineuse, puis d'alcool; mais, indubitablement, on a dû connaître la majeure partie des conditions pratiques qui servent aujourd'hui de bases à la grande et merveilleuse industrie de la brasserie.

La saveur sucrée des raisins mûrs et la disparition complète de cette saveur pendant l'acte spontané de la vinification a dû tout naturellement frapper l'attention des esprits les moins observateurs, quoique l'on n'eut aucune notion sur le dédoublement alcoolique du sucre, tel que l'a si nettement formulé l'illustre Lavoisier, vers la fin du siècle dernier. Cependant, on a pu soupçonner, à l'aide des seules observations gustatives des moûts de raisin et de leurs produits en boissons vineuses, on a pu observer, disons-nous, que les corps doués de la saveur sucrée étaient indispensables pour produire la boisson désaltérante et enivrante qui constitue le vin.

Cette simple donnée a pu être un trait de vive lumière pour illuminer la question primitivement fort obscure de la substitution possible des graines céréales plus ou moins douceâtres aux produits sucrés de la vigne pour la fabrication d'une boisson fermentée.

En effet, on a pu et on a dû remarquer que des graines céréales altérées accidentellement et spontanément sous l'influence de circonstances météoriques, de manière à subir partiellement l'altération normale de la germination, on a pu et dû remarquer, disons-nous, la saveur franchement sucrée qu'elles acquièrent dans ces conditions, et en rapprochant cette simple observation des observations signalées précédemment, on a dû être conduit logiquement à la mise en pratique du merveilleux procédé du maltage.

Il n'est pas possible, en effet, que dans l'art si complexe de la brasserie, la préparation préalable des grains par le maltage ait été une découverte due exclusivement au hasard, comme celle de la fermentation spontanée des raisins et des céréales brutes; il faut, au contraire, qu'on ait été conduit à ce résultat par l'observation et le raisonnement dirigés

sous une forme analogue à celle que nous venons d'admettre rationnellement, quoique hypothétiquement.

Si ces raisonnements sont fondés, comme nous avons tout lieu de le croire, il faut admettre obligatoirement que, dans l'ordre chronologique, l'art de fabriquer le vin a dû précéder l'art de la brasserie, qui n'en aurait été qu'une sorte d'imitation servile, quoique beaucoup plus complexe. Cette fabrication a dû se créer et s'implanter primitivement dans les pays vignobles, dans des années de disettes de raisins et comme auxiliaire ou succédanée de la culture de la vigne; puis elle a dû se répandre partout ailleurs presque obligatoirement.

L'histoire rapporte que, jusqu'au XIII[e] siècle, la bière, qui est aujourd'hui caractérisée partout par l'arome précieux du houblon, n'était qu'un vin de céréales et surtout un vin d'orge.

Il faut arriver au commencement du XIX[e] siècle, c'est-à-dire à une époque voisine de la création de la chimie comme véritable science, pour trouver les premiers travaux spéciaux qui ont eu pour objet l'étude des diverses matières et des divers procédés qui servent de base à l'art de la brasserie.

Tout ce que nous avons dit de ce dernier art s'applique rigoureusement à la distillation des grains et autres matières amylacées, et ce dernier art, quoique de date presque moderne, en comparaison de celle de la brasserie, était dans une telle obscurité, au point de vue des théories scientifiques, que l'un des chimistes industriels les plus éminents du siècle (*Clément Désorme, professeur au Conservatoire des arts et métiers*), affirmait encore, en 1817 [*Lettre à Gay-Lussac* (*Annales de physique et de chimie*)], que les grains crus subissaient la fermentation alcoolique avec autant de perfection que les grains maltés ou alliés au malt.

Nous croyons avoir jeté, l'un des premiers, les plus vives lumières sur la théorie de la brasserie et de la distillation des grains par les expériences que nous avons faites, de 1819 à 1822, et qui sont décrites dans le *Mémoire sur la saccharification des fécules*, distingué en 1823 par la Société centrale d'agriculture de Paris (1). Ce travail prouve que nous avions entrevu nettement le ferment azoté qui transforme la fécule en dextrine et en sucre, et il a été suivi de plusieurs publications sur cette matière active que nous avons désignée sous le nom de *maltine*, en indiquant les procédés simples à employer pour la préparer économiquement (2).

Depuis, ces travaux, qui ont parfaitement élucidé toutes les questions qui se rattachent à la pratique rationnelle des arts du distillateur et du brasseur, ont été repris et activement suivis au double point de vue de la science et des applications par un grand nombre d'expérimentateurs qui tous, sans exception, ont confirmé nos résultats, mais sans même citer notre nom. C'est contre ces monstrueuses iniquités que nous avons dû depuis quelque temps multiplier nos protestations et nos revendications, sinon dans l'intérêt des arts, mais au moins dans l'intérêt bien compris de leur histoire et de la science qui les éclaire.

Il est certain que la brasserie, livrée exclusivement aux ressources de l'expérience séculaire des praticiens, avait atteint sans le secours de la science un haut degré de perfection. Pour nous, qui avons visité les principaux établissements de brasserie en Allemagne, en Angleterre, en Belgique, en Hollande et en France, de 1819 à 1830, c'est-à-dire au commencement du siècle, nous pouvons déclarer avec certitude que cet art était à cette époque, comme procédé de fermentation dit *en dessus*, à peu de chose près ce qu'il est aujourd'hui, soit dans ses méthodes pratiques de fabrication, soit dans ses appareils, soit encore dans le grandiose des usines, et si l'on en excepte le magnifique procédé bavarois de fermentation dit *en dessous*, l'art n'a, en réalité, subi que des améliorations ou modi-

(1) Ce Mémoire sera reproduit *in extenso* dans une publication qui est sous presse et qui traite d'une manière complète de l'histoire de la matière amylacée et de ses dérivés chimiques.

(2) Voir nos publications précédentes, dans ce journal, t. IX, p. 1194, et t. X, p. 60.

fications de détail qui n'ont que peu profité à l'amélioration qualitative ou économique du produit.

En effet, on ne verrait pas aujourd'hui dans ces grandes brasseries, montées à la moderne avec de grands capitaux d'association, rien de plus parfait et de plus grandiose que ce que nous avons vu à Londres, en 1828, dans la grande brasserie qui existait alors sous le nom de *Barclay et Perkins* (1). Rien de plus colossal et de plus merveilleux que cette magnifique usine qui, en voyant accidentellement un de ses réservoirs à bière rompu, a inondé tout un quartier comme l'aurait fait le débordement d'un fleuve.

Quant à la qualité des produits, soit qu'il s'agisse de porter, d'ale ou de bière de ménage, on ne fait rien de mieux et de plus parfait aujourd'hui.

Il en est de même en Belgique et en Hollande, grands pays à bière, et nous ne croyons pas qu'on ait apporté des perfectionnements ou des changements notables aux procédés si parfaits de fabrication des excellentes bières connues sous les noms de *lambic*, *faro*, *Peterman ou bière de Louvain*.

Nous croyons, en outre, que les procédés de fabrication que nous avons publiés en 1829, dans le journal français *l'Industriel*, sur la fabrication de ces bières, aient subi de notables changements et surtout de véritables perfectionnements.

L'art et l'observation avaient donc seuls créé cette industrie sans le secours de la science chimique qui était radicalement nulle lors de sa création, et celle-ci, quand elle est venue contrôler les opérations de l'art sous prétexte de progrès, y a trouvé des éléments de lumières nouvelles dont elle s'est enrichie. Il y a même des faits observés qu'elle chercherait vainement à expliquer avec ses théories les mieux établies.

Comment, par exemple, expliquer l'action mystérieuse de la maltine sur la matière amylacée empesée? Comment comprendre la transformation moléculaire dextrinique caractéristique telle qu'une seule partie de maltine fait, selon nous, subir à 200,000 fois son poids d'amidon? A quel ordre de phénomènes chimiques proprement dits pourrait-on rapporter de pareils faits? Comment les comprendre et comment les expliquer sans aborder les théories mystérieuses et physiologiques des ferments? Comment comprendre qu'une seule partie de maltine, qui a pu rendre soluble à l'état de dextrine 200,000 fois son poids d'amidon empesé, ne puisse, dans les conditions les plus favorables, ne transformer en matière sucrée fermentescible la même matière et que cette action soit limitée à 100 parties de la dextrine qu'elle a pu créer, et ainsi de suite?

La chimie est impuissante, avec ses théories les plus lumineuses, à donner l'explication de ces faits, à moins d'avoir recours à la vague hypothèse de la catalytie, elle est impuissante, répétons-le, à expliquer de pareils faits et de pareilles propriétés, dont l'art de la brasserie et de la distillation ont dès longtemps tiré un si merveilleux parti.

Aujourd'hui que l'art existe bien réellement et qu'il s'est révélé par des produits dont la valeur et l'utilité ne peuvent être mises en doute, il excite tout naturellement la curiosité d'une foule de savants qui sont plus capables d'en admirer les merveilles pratiques que d'en perfectionner les moyens; de là cette multitude de travaux et de publications de jeunes savants qui pullulent dans la carrière.

Le seul grand progrès, à notre sens, qui ait été accompli incontestablement dans l'art de la brasserie depuis le commencement du siècle, c'est le procédé bavarois connu sous le nom de *fermentation en dessous*.

Ce procédé de fermentation donne invariablement des bières qui, à tous les points de vue, ont une supériorité de qualité sur tous les autres produits similaires. On n'a pas, jusqu'à présent, pu donner les motifs théoriques qui justifient cette supériorité, mais la pratique et l'expérience n'ont pas attendu ces explications, et le progrès croissant de la consom-

---

(1) Nous nous rappelons avec bonheur que nous avons eu le privilége de visiter en détail cette magnifique usine de Londres et beaucoup d'autres, grâce à la recommandation du célèbre ingénieur français Brunel, qui, établi à Londres, s'était fait connaître si brillamment par la construction du tunnel (pont sous la Tamise), conception hardie qui a inspiré le projet d'une pareille communication entre la France et l'Angleterre par le détroit du Pas-de-Calais.

mation des bières fabriquées par les procédés bavarois démontre à l'évidence que cette bière satisfait mieux de tous points aux goûts et aux convenances des consommateurs (1).

Quoi qu'il en soit de cette préférence et des motifs qui la justifient, toutes les bières bien fabriquées par l'ancien procédé de la fermentation en dessus, n'en conservent pas moins une valeur réelle comme boissons saines, nutritives et hygiéniques sanctionnées par une expérience séculaire et alors même que le procédé bavarois n'aurait pas été découvert, la bière issue des procédés dits *en dessus*, qui avait pris un rang élevé dans la consommation, aurait conservé ce rang, qui ne pourra que s'élever et grandir avec le temps.

Les statistiques publiées périodiquement sur les consommations de bière par les différents États, accusent d'une manière non équivoque un grand progrès; nous donnons ci-après une de ces statistiques publiée en Allemagne pour 1877, et nous ramenons les nombres à des fractions de litre consommées par chaque jour et par tête de population; nous rangeons les différents États dans l'ordre de l'importance de leur consommation en plaçant en tête la plus grande :

| | |
|---|---|
| Bavière | 0.608 |
| Wurtemberg | 0.430 |
| Belgique | 0.403 |
| Grande-Bretagne et Irlande | 0.310 |
| Saxe | 0.168 |
| Bade | 0.150 |
| Alsace-Lorraine | 0.140 |
| États allemands divers | 0.130 |
| Prusse | 0.109 |
| Pays-Bas | 0.103 |
| Autriche-Hongrie | 0.094 |
| Suède et Norwège | 0.075 |
| Amérique du Nord | 0.072 |
| France | 0.054 |
| Russie | 0.032 |

La Bavière, le Wurtemberg, la Belgique et la Grande-Bretagne, justement renommés pour la qualité de leurs bières, occupent la tête de notre tableau, et l'on remarque dans cette distinction la différence offerte par les nombres imputés à la Bavière et à la Grande-Bretagne. Ces nombres, qui diffèrent du simple au double, varient presque suivant le rapport des célébrités des produits.

C'est la Bavière, en effet, patrie du grand procédé, qui occupe la tête du tableau, et elle doit probablement ce rang à la qualité de ses produits, qui leur a valu une grande renommée. Cette bière doit donner lieu à un grand commerce d'exportation et, par suite, à une fabrication bien plus considérable que celle que l'on pourrait conclure du chiffre de la consommation bavaroise. Il en est de même de presque toutes les bières allemandes et autrichiennes. Aussi l'industrie de la brasserie occupe-t-elle un rang élevé dans ces pays, et ce rang lui assigne une grande influence politique dans la discussion des lois économiques. C'est la brasserie, en effet, qui a jeté un grand poids dans la balance des chambres allemandes quand on y a discuté les projets de lois protectionnistes conçus par le prince de Bismarck. Une guerre de douanes serait mortelle à l'industrie de la brasserie allemande, parce qu'elle annulerait le privilége qu'une longue et grande expérience de cet art lui a attribué.

Cependant, comme les qualités distinctives des bières allemandes ne dépendent pas,

(1) Des discussions ont été soulevées récemment en Belgique sur les qualités hygiéniques des bières belges comparées à celles de la bière bavaroise, et le détracteur de la bière de Bavière invoquait des incidents de mauvaise digestion qu'on aurait observés dans l'usage habituel de cette bière. Nous croyons ces critiques mal fondées et nous espérons pouvoir établir prochainement, par des preuves scientifiques irrécusables la supériorité du procédé de fermentation qui caractérise la fermentation dite *en dessous*.

comme celles de nos grands vins, de conditions climatériques, et qu'elles sont produites par des procédés qui sont plus ou moins connus et qui peuvent être, par là même, appliqués partout, la supériorité et le privilége des bières allemandes sont des bases fragiles que le progrès de l'industrie pourra facilement briser.

Il est à remarquer que la France occuperait dans notre tableau le dernier rang comme consommateur de bière, si la pauvre Russie, fort déshéritée pour toutes sortes de consommations, ne venait après elle. Nous avons remarqué ailleurs que les grandes villes de Normandie et du Nord atteignent des chiffres de consommation de bière qui rivalisent avec les consommations de la Bavière. Mais ce sont là des exceptions aux règles générales qui ne sont pas sans intérêt.

La consommation de la bière s'est développée prodigieusement partout depuis un demi-siècle, et partout, en même temps, on a adopté les meilleurs procédés connus de fabrication de cette boisson au double point de vue de l'économie et de la qualité des produits.

Les progrès de consommation de la bière, qui se révèlent partout comme fait général, ne sont pas, comme certaines personnes pourraient le croire et le dire, une simple question de mode ou d'engouement passager. Ils se rattachent à des motifs plus sérieux, qui sont, nous n'hésitons pas à l'affirmer, dans les qualités propres et les propriétés réelles du produit.

Ainsi, dans les grandes chaleurs de l'été, la bière subit partout une grande recrudescence de consommation qui est dû tout à la fois à ses propriétés désaltérantes supérieures, c'est-à-dire à des propriétés qui, sans participer des propriétés échauffantes des vins, ont cependant, à un degré marqué, les qualités toniques que ces derniers doivent à l'alcool. Ainsi, dans les marches forcées ou dans les travaux actifs, l'usage des bons vins tempère les abondantes et débilitantes fonctions de la peau, c'est-à-dire la transpiration cutanée. La bière participe de cette propriété, quoiqu'à un moindre degré, par suite de la dose d'alcool qu'elle renferme et qui est à peine la moitié de celle que renferment les bons vins ordinaires; sous ce rapport, elle aurait les qualités toniques d'un vin étendu de son volume d'eau et sa puissance désaltérante, inférieure à celle du vin, serait supérieure à celle de l'eau rougie.

Les bières qui ont ce qu'on appelle de la *bouche* doivent surtout cette propriété à l'élément amylacé transformé en une substance nutritive, connue sous le nom de dextrine, alliée à des matières albuminoïdes alibiles des grains, c'est-à-dire, selon les physiologistes, des matières plastiques azotées. C'est à ces produits que la bière doit surtout les qualités essentiellement nutritives qu'on lui a reconnues et qui la font utiliser tout à la fois et comme aliment et comme boisson.

D'une autre part, toutes les bonnes bières sont, malgré leur faible titre alcoolique, plus riches en acide phosphorique (*phosphates*) que les vins les mieux doués sous ce rapport. A ce point de vue, qui a une si grande importance dans l'alimentation de l'homme et des animaux, et, par suite, en physiologie végétale et en agriculture; à ce point de vue, disons-nous, la bière occupe incontestablement le premier rang parmi les boissons hygiéniques connues (1).

Que l'on examine avec quelque attention et quelque soin la valeur des diverses populations en rapport avec leur boisson usuelle, et l'on reconnaîtra invariablement des qualités viriles bien supérieures chez celles qui sont alimentées largement par la bière.

Tels sont, en effet, les Anglais, les Allemands, les Hollandais, les Belges et les populations du nord de la France. Cette face de la question rentre d'ailleurs dans la question qui nous occupe spécialement sous la rubrique de question phosphorique, et sur laquelle

(1) La scrofule et le rachitisme, qui affectent les os, sont caractérisés par des organismes pauvres en acide phosphorique. Les os qui, dans l'homme sain, contiennent 52 pour 100 d'acide phosphorique, n'en contiennent que 30 à 40 chez les rachitiques et, dans ce cas, la bière serait la boisson la plus propre à corriger, si possible, ce vice grave de constitution.

nous ne manquerons pas de revenir prochainement avec tout le soin que comporte son importance agricole, hygiénique et alimentaire.

La consommation de la bière tend à se développer dans les pays vignobles où l'abondance du vin suffit cependant, dans la généralité des cas, aux besoins de boisson des populations; mais, là encore, c'est à ses propriétés caractéristiques particulières que la bière doit d'aller, dans de pareilles conditions, opposer sa rivalité à l'usage du vin.

La bière, vu sa matière première et ses procédés de fabrication, ne pourra jamais être un privilége sérieux de localité et de pays, attendu que sa fabrication parfaite, contrairement à de vieux et vulgaires préjugés qu'on avait voulu transformer en lois naturelles, peut être faite partout (1). Elle efface donc ainsi et annule radicalement les priviléges que le vin avait établis. Il y a plus, la vigne, jadis si favorisée dans le commerce des nations riches, a été, depuis quinze à vingt ans, fortement éprouvée par des désastres divers qui semblent devoir se perpétuer en se reproduisant sous diverses formes, tels sont l'oïdium et le phylloxera. Ces désastres, qui tendent à relever outre mesure les prix des vins, sont le signal précurseur ou de pénuries ou de charges lourdes imposées aux consommateurs.

Dans de pareilles et tristes conditions, la bière, seule, offre aux populations déshéritées un refuge efficace, et le développement de sa fabrication, qui peut suivre sans difficultés celui de la consommation, offre une planche de salut précieuse et certaine. Elle assurera, mieux que toute autre boisson, une alimentation régulière, saine, hygiénique et parfaitement applicable à tous les lieux, à tous les climats et à tous les âges.

Sous ce rapport, la brasserie offre un avenir immense aux entrepreneurs d'industrie, et si l'on considère la haute valeur des drèches pour la nourriture du bétail et, par suite, pour la production des fumiers, on reconnaîtra que l'agriculture peut attendre de l'établissement des brasseries des services non moins importants que ceux qui ont été marqués par l'établissement des sucreries. On ne voit donc pas pourquoi l'on n'encouragerait pas l'établissement des brasseries agricoles, comme l'on a encouragé l'établissement des sucreries et des distilleries, et en considérant la nature du produit et les frais de transport, la brasserie comporterait au moins la création d'un établissement par commune. Il y aurait ainsi, en France, place pour la création de plus de quatre-vingt mille brasseries, qui seraient pour l'agriculture la source d'une richesse incalculable; avis aux agriculteurs qui demandent à la protection des tarifs des secours qu'ils ont sous la main et qui ne dépendent que de leur volonté.

---

## ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 19 janvier.** — La nomination de M. Perrier étant approuvée, le nouvel académicien est appelé au fauteuil où siégeait son prédécesseur M. de Tessan.

— M. Résal présente le tome V de son *Traité de mécanique générale*.

— Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral. Note de M. Berthelot. — L'auteur décrit les expériences qu'il vient de faire avec un nouvel appareil, qui convaincra M. Wurtz, en lui prouvant que le chloral gazeux et l'eau gazeuse, par leur mélange à 100 degrés, dégagent de la chaleur. « Si ce résultat, dit-il, n'a pas été aperçu par M. Wurtz,

(1) Le temps n'est pas loin où chaque localité en renom pour la fabrication d'un produit alimentaire s'efforçait de conserver le privilége de cette fabrication en la plaçant sous l'égide d'un privilége naturel et local. La bière profitait au plus haut degré de cette prétention devenue préjugé populaire et chaque localité en tirait profit. L'habitude avait en outre créé d'autres préjugés qui faussaient les goûts et les jugements portés empiriquement sur la valeur des produits; c'est ainsi que la population parisienne, habituée aux détestables bières fabriquées avec addition de sirops de fécule, préfère ce produit aux excellentes bières du nord de la France, de la Belgique et autres. Le temps a fait bonne justice de ces préjugés; la brasserie parisienne a disparu et elle est remplacée par les excellents produits de Strasbourg, Munich, Vienne, etc.

c'est à cause du défaut de sensibilité de ses appareils, l'élévation de température produite étant très-faible par les raisons suivantes : la combinaison, même totale, dégagerait peu de chaleur; la combinaison est progressive et s'accomplit seulement sur une fraction des composants, même rigoureusement mélangés, étant donnée la courte durée du contact des gaz au sein de la boule, qu'ils traversent rapidement; enfin, le mélange des gaz est fort imparfait dans ces conditions et leurs proportions relatives sont mal réglées, conditions dont la moindre exagération suffirait pour rendre les expériences négatives. On voit pourquoi celles-ci ont peu de valeur en pareille matière. Le résultat positif que mes essais manifestent n'en est que plus démonstratif. Il prouve, je le répète, que l'hydrate de chloral gazeux se forme avec dégagement de chaleur.

J'étais déjà parvenu à cette conclusion par une méthode inverse et qui ne démontre pas seulement l'existence du dégagement de chaleur, mais qui en fournit la mesure totale, parce qu'elle prend comme point de départ le composé tout formé (1). Il suffit de mesurer, d'une part, la chaleur dégagée lorsque l'hydrate de chloral gazeux se dissout dans une grande quantité d'eau, et, d'autre part, lorsque le chloral anhydre gazeux et l'eau gazeuse, pris séparément, éprouvent la même transformation, l'état final étant identique et démontré tel. La différence entre les deux résultats, évaluée par deux procédés distincts, a été trouvée, pour 165gr.5 d'hydrate de chloral, comprise entre + 1.48 et + 1.96; le dernier nombre paraissant plus voisin de la réalité. Leur écart permet d'apprécier le degré de précision que l'on peut espérer de ce genre d'essais, précision limitée, car la grandeur des erreurs ici est absolue et non proportionnelle aux nombres observés; ce serait en méconnaître le caractère que de les apprécier autrement.

Quoi qu'il en soit, tous les nombres obtenus sont positifs et ils expriment la chaleur dégagée, c'est-à-dire l'énergie perdue par la combinaison du chloral gazeux et de l'eau gazeuse. Le signe du phénomène qu'ils annoncent est confirmé par mes nouvelles expériences.

J'ai fourni le détail des justifications indispensables à leur contrôle, et il me paraît démontré, par les expériences qualitatives, aussi bien que par les expériences quantitatives, que le chloral gazeux et l'eau gazeuse se combinent avec dégagement de chaleur pour former l'hydrate de chloral gazeux. »

— Note sur l'hydrate de chloral; par M. Ad. Wurtz. — « La Note insérée dans les *Comptes-rendus* du 12 janvier (2), par M. H. Sainte-Claire Deville ne contenant ni un fait, ni un argument nouveau, je crois pouvoir me dispenser d'y répondre.

En ce qui concerne les expériences dont notre confrère M. Berthelot vient d'entretenir l'Académie, je ferai remarquer :

1° Que l'appareil à double enceinte que j'ai employé dans mes dernières expériences réalise précisément les conditions qu'il a observées dans son appareil : la boule où les vapeurs se rencontrent est entourée d'une seconde enceinte chauffée par les vapeurs mêmes qui ont traversé la première, où plonge le thermomètre;

2° Que le chloral renferme toujours une petite quantité d'acide chlorhydrique contre lequel il faut se mettre en garde; aussi ai-je toujours observé la précaution de faire bouillir *d'abord* le chloral et de ne faire arriver la vapeur d'eau qu'au moment où les premières portions du chloral avaient déjà passé dans le récipient.

Dans ces conditions, je n'ai jamais observé la moindre élévation de température, soit à la pression ordinaire, soit à basse pression. J'ai constaté, au contraire, un petit abaissement de température, dans mon appareil, toutes les fois qu'il a pu se condenser une trace de chloral hydraté sur le thermomètre ou dans la première enceinte. M. Berthelot, opérant dans un autre appareil, a observé une légère élévation de température. Avant de me prononcer, je demande la permission de prendre connaissance de son appareil et d'étudier les conditions où il a opéré. »

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 547.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, février, p. 148.

— Sur l'utilité des lames courbes concentriques pour amorcer alternativement les siphons au moyen d'une colonne liquide oscillante. Note de M. A. de Caligny.

— Simplification des appareils audiphones américains destinés aux sourds-muets. Note de M. D. Colladon. — « Vers la fin de 1879, un inventeur américain, M. R.-G. Rhodes, de Chicago, a pris une patente pour un appareil qu'il a appelé *audiphone*, et dont l'efficacité remarquable a été constatée par un grand nombre d'expériences. Quelques essais entrepris dans des Instituts de sourds-muets ont démontré que, par l'usage de cet instrument, beaucoup de sourds-muets arrivent assez promptement à distinguer les sons musicaux de quelques instruments, et même les articulations de la voix, et qu'avec le secours de cet audiphone, leur éducation orale se trouve considérablement abrégée. Des résultats favorables ont été aussi constatés pour des personnes atteintes de surdité simple.

L'instrument de M. Rhodes (1) est fabriqué en caoutchouc durci et ressemble à un de ces écrans de cheminée que l'on tient à la main. L'écran proprement dit, ou *disque*, est une large lame de caoutchouc durci, munie d'un manche de même matière; sa largeur est d'environ 0m.24 et sa longueur de 0m.30. Les trois côtés voisins du manche sont rectangulaires; le quatrième côté, opposé à la poignée, est découpé en arc de cercle. Près du sommet de cet arc de cercle sont attachés des cordons qui aboutissent à une ouverture pratiquée au haut de la poignée.

En tendant fortement les cordons, on force la partie la plus éloignée du manche à se courber comme un arc tendu, et un petit encliquetage, fixé vers cette ouverture, permet de rendre la tension permanente. En appliquant ensuite l'extrémité de la partie recourbée contre les dents de la mâchoire supérieure, les personnes sourdes entendent les bruits avec une sonorité très-remarquable et distinguent assez bien les paroles articulées et toutes les notes des instruments de musique.

J'ai été consulté, il y a une dizaine de jours, sur l'efficacité d'un de ces appareils, importé d'Amérique, et sur son effet utile pour les personnes atteintes de surdité simple, comparativement avec celui qu'on obtient avec des cornets acoustiques perfectionnés. Après l'avoir essayé et m'être convaincu de sa puissance pour recueillir les sons et les transmettre aux organes intérieurs, il m'a semblé probable que des appareils plus simples, composés d'autres substances, pourraient rendre les mêmes services acoustiques avec une dépense beaucoup moindre.

J'ai fait de très-nombreux essais sur des lames minces de natures diverses, métaux, bois, etc.; enfin, j'ai découvert une variété de carton mince laminé qui donne les mêmes résultats que le caoutchouc durci et qui permettrait d'obtenir, à 0fr.50 environ, au lieu de 50 francs, des appareils de même puissance acoustique.

Les cartons qui m'ont donné ces résultats favorables portent, dans le commerce, le nom de *cartons à satiner*, ou *cartons d'orties*; ils sont remarquablement compactes, homogènes, élastiques et tenaces; ils sont aussi très-souples, et, pourvu que leur épaisseur ne dépasse pas 0m.001, une légère pression de la main, qui soutient un disque découpé dans une de ces feuilles de carton, tandis que son extrémité convexe s'arc-boute contre les dents de la mâchoire supérieure, suffit pour lui donner une courbure convenable, variable à volonté, sans fatigue pour la main ou les dents. Ainsi, un simple disque de ce carton, sans manche, sans cordons ni fixateur de tension, devient un audiphone tout aussi puissant que les appareils de caoutchouc de l'inventeur américain. On peut rendre la feuille de carton imperméable en imbibant la partie convexe, celle qui s'appuie sur les dents, d'un enduit hydrofuge qui résiste à la vapeur de l'haleine.

Je me suis assuré que les sons peuvent être transmis aux dents supérieures avec la même netteté en se servant d'une petite touche ou pince en bois dur, de la dimension d'une sourdine de violon ou violoncelle, munie d'une fente dans laquelle entre à frottement dur l'extrémité supérieure du disque, et en appuyant cette pince contre les dents supérieures.

---

(1) Le *Journal illustré* de Leslie, du 13 décembre dernier, qui se publie à New-York, donne le dessin de cet instrument et quelques explications sur son emploi.

Des expériences faites en présence de quelques personnes et notamment de l'habile instituteur des sourds-muets, M. Louis Sager, ont donné la preuve de la bonté de l'appareil. Néanmoins, je m'occupe de le perfectionner encore. »

— M. le Ministre de la guerre prie l'Académie de vouloir bien inviter la Commission des paratonnerres à lui faire connaître son opinion sur les idées émises dans l'ouvrage publié par M. Melsens, sous le titre : *Des paratonnerres à pointes, à conducteurs et à raccordements terrestres multiples.*

— M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie qu'elle a reçu du consul de France, à Glascow, une communication relative à la production artificielle du diamant. L'auteur, par une information personnelle dont M. Daubrée a eu connaissance, demande qu'il ne soit donné aucune suite à cette dépêche.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'un passage d'une lettre qui lui est adressée, et dont l'auteur propose, pour éviter les désastres que pourra produire la débâcle de la Loire, de scier par morceaux la banquise qui couvre le fleuve aux environs de Saumur.

M. le Secrétaire perpétuel fait remarquer, à cette occasion, que, si ses souvenirs son exacts, un moyen semblable a été employé, en 1855, par l'expédition dont faisait partie M. l'amiral Pâris, pour dégager des glaces les navires qui y étaient emprisonnées (1). L'Académie entendrait sans doute avec intérêt les détails que notre confrère voudrait bien lui donner à cet égard et qui pourraient peut être recevoir leur application dans les circonstances actuelles.

M. l'amiral Pâris, interpellé, s'empresse de faire le récit de sa campagne. Au *Compte-rendu* qui contient son récit, il joint deux jolis dessins que nous nous garderons bien de solliciter, vu qu'ils ne signifient absolument rien et que, tout jolis qu'ils sont, ils tiendraient trop de place. M. Pâris aurait dû emprunter le dessin qui a paru dans la *Nature*, du 7 février, p. 153.

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Recherches expérimentales et cliniques sur l'anesthésie produite par les lésions des circonvolutions cérébrales. Note de M. R. Tripier, présentée par M. Vulpian.

— Sur les plantes qui servent de base aux divers curares. Note de M. G. Planchon, présentée par M. Chatin. — « La question de l'origine du curare s'élucide chaque jour davantage, et, grâce aux matériaux récemment apportés par les voyageurs, on peut établir que les plantes qui servent de base au poison américain appartiennent toutes au genre *Strychnos*. Les espèces d'autres familles qui entrent dans la composition n'y jouent qu'un rôle secondaire.

Nous connaissons actuellement quatre régions distinctes qui sont des centres de préparation du curare et pour chacune desquelles nous pouvons indiquer une plante principale expliquant à elle seule les effets du toxique. Ce sont, dans l'ordre des dates où elles ont été connues :

1° La Guyane anglaise, donnant le curare des Indiens Macusis. Schomburgk a établi que l'espèce importante de cette région est le *Str. toxifera* Schb., accompagné du *Str. Schomburgkii* Klotsch et du *Str. cogens* Benth.

2° La région de la haute Amazone, très-étendue, donnant le curare des Indiens Pebas, du Javari, du Yapura, etc., etc. La plante qui sert de base à ce curare a été trouvée lors de l'expédition de M. de Castelnau et décrite par M. Weddell sous le nom de *Str. Castelnæana*. Elle est associée d'ordinaire à une ménispermée, probablement à l'*Abuta* : c'est le *Cocculus toxicoferus* Wedd. M. Jobert et M. Crévaux ont récemment rapporté ces espèces et confirmé les données de M. Weddell.

---

(1) Au commencement de ce siècle, l'ingénieur Venatz a sauvé la ville de Wiège, dans le Valais, en sciant une immense banquise de glace qui la menaçait, et derrière laquelle se trouvait un lac qui aurait produit sans doute une inondation formidable.

3° La région du rio Negro. Les racines, tiges et feuilles de l'espèce importante de cette région m'ont été communiquées lors de l'Exposition universelle de 1878, et j'ai eu l'occasion de les décrire dans le *Journal de thérapeutique*. La nervation caractéristique des feuilles, la structure anatomique des racines et des tiges nous montrent qu'il s'agit bien d'un *Strychnos* qui ne répond à aucune espèce connue et pour lequel je propose le nom de *Str. Gubleri*, pour rappeler le dernier travail du savant et regretté thérapeutiste sur le curare du rio Negro.

4° La haute Guyane française, donnant le curare des Indiens Roucouyennes et Trios. L'espèce importante est la plante dont j'ai signalé la structure anatomique dans ma communication à l'Académie du 22 décembre 1879. C'est la plus intéressante des deux espèces nouvelles de *Strychnos* rapportées par M. J. Crévaux de ses récentes explorations. Elle porte, sur le bord de la rivière Parou, un des affluents du cours inférieur de l'Amazone, le nom d'*ourari* ou *urari*; mais elle est parfaitement distincte des plantes qui ont été ainsi désignées dans les autres régions. Elle ne ressemble en rien au *Str. toxifera*; elle ne répond exactement ni au *Str. Schomburgkii*, ni à la description du *Str. cogens*. Je propose de lui donner le nom de l'intrépide voyageur qui l'a découverte et qui a bien voulu me confier, dès son arrivée en Europe, les matériaux qui m'ont permis d'en établir les caractères principaux. »

— Sur les confluents linéaires et lacunaires du tissu conjonctif de la cornée. Note de M. J. Renaut, présentée par M. Bouley.

— Sur la parturition du marsouin commun (*Phocœna communis*). Note de M. S. Jourdain, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— De l'influence des climats sur la maturation des blés. Note de M. Balland.

— Remarques sur l'emploi de la pile de Smithson pour la recherche du mercure, particulièrement dans les eaux minérales. Note de M. J. Lefort, présentée par M. Berthelot. — « Le couple voltaïque, or et étain, imaginé par le docteur Smithson pour déceler le mercure en quantité très-minime, a été, de la part d'Orfila, l'objet d'une critique qui n'est fondée qu'en partie. Ce chimiste avait en effet constaté que, lorsque l'appareil était laissé pendant un certain temps dans un liquide prétendu mercuriel, il se dissolvait un peu d'étain qui se déposait de nouveau sur la lame d'or, de manière que ce métal blanchissait même en l'absence du mercure.

Il est évident que l'expérience, réduite à cette première partie de l'opération, peut conduire à un résultat douteux, voire même erroné; mais, l'étain n'étant pas volatil, il suffit de poursuivre l'analyse en chauffant la lame d'or dans un tube étroit, afin d'en chasser le dépôt qui y adhère, et de faire réagir ensuite, sur le sublimé métallique, de la vapeur d'iode, pour en obtenir du biiodure de mercure, d'une teinte rouge plus ou moins accentuée.

Si le mélange sur lequel on opérait contenait réellement du mercure, l'opération que je viens de décrire ne laisse aucun doute sur l'exactitude et la sensibilité du procédé; mais là s'arrête la garantie de la pile de Smithson, attendu que cet appareil électrique ne borne pas son action à la réduction des sels mercuriels.

La recherche du mercure dans les eaux minérales m'a, en effet, permis de découvrir que les acides arsénieux et arsénique étaient très-facilement réduits par la pile de Smithson. Or, comme l'arsenic métallique est volatil, ainsi que le mercure, et qu'avec l'iode il forme de l'iodure d'arsenic, d'une teinte rouge plus ou moins comparable à celle du biiodure de mercure, il en résulte que ce métalloïde et ce métal peuvent être facilement pris l'un pour l'autre, surtout si le microscope est nécessaire pour distinguer des quantités très-minimes et de sublimé métallique et d'iodure rouge.

On n'ignore pas que les courants électriques un peu énergiques réduisent les composés arsénifères, mais je ne crois pas qu'on ait fait des expériences spéciales pour savoir si le faible courant produit par un couple d'or et d'étain pouvait avoir le même effet. Voici qui lève tous les doutes à cet égard :

1° Si dans le produit de la concentration sous un petit volume d'une eau minérale ar-

senicale, comme celle de la Bourboule, acidulée par l'acide chlorhydrique, on abandonne pendant quelque temps une pile de Smithson, la lame d'or enroulée sur celle d'étain, on voit d'abord l'étain se recouvrir d'une poudre grise ou noirâtre, et ensuite l'or prendre une teinte brune métallique. La lame d'or, séchée après avoir été lavée, frottée avec le doigt, n'indique pas d'amalgame; mais, si on la chauffe dans un tube étroit, elle fournit un sublimé ayant un aspect un peu métallique, mais non mercuriel, et que la vapeur d'iode convertit en iodure rouge d'arsenic.

Il est évident que sous l'influence du courant électrique, dont le pouvoir a été augmenté par la présence des sels minéraux de l'eau, l'acide arsénique a été réduit, et qu'un auteur non prévenu à l'avance de cette réaction pourrait attribuer au mercure ce qui appartient à l'arsenic.

2° Des expériences que j'ai fait connaître dans un Rapport à l'Académie de médecine m'ont montré que le dépôt arsenical de la source du Rocher, à Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme, ne contenait pas de mercure. J'ai fait dissoudre à chaud, dans l'acide chlorhydrique en léger excès, 20 grammes de ce dépôt recueilli par moi à la source, et dans la solution j'ai placé une pile Smithson, qui, après plusieurs heures seulement, s'est entièrement recouverte d'arsenic, sans la plus légère trace de mercure.

3° Dans 1 litre d'eau distillée, contenant quelques décigrammes d'arséniate de soude et un léger excès d'acide chlorhydrique, j'ai plongé une pile de Smithson : après vingt-quatre heures, l'or a conservé sa teinte jaune, mais la lame d'étain s'est recouverte d'arsenic; après huit jours, la lame d'or, vers la face qui était plus ou moins adhérente à l'étain, était à son tour imprégnée d'arsenic.

Il n'est donc plus douteux que, dans des cas spéciaux, la pile de Smithson peut faire confondre l'arsenic avec le mercure et faire commettre une erreur complète : tel est précisément le cas dans lequel s'est trouvé l'année dernière M. Willm (1), qui a pu croire un instant à l'existence du mercure dans l'eau du Rocher, à Saint-Nectaire, alors que des expériences récentes, faites en commun, avec du dépôt et de l'eau recueillis par moi-même à la source, lui ont prouvé aujourd'hui tout le contraire.

Un fait important se dégage de ces observations : c'est celui de la facile réduction des acides oxygénés de l'arsenic par les métaux, sous l'influence du plus faible courant électrique. Ainsi, une lame de cuivre rouge, plongée dans une solution d'acide arsénique au millième, ne change pas d'aspect; mais, si l'on y ajoute en plus de l'acide chlorhydrique, et surtout un peu de sel marin, il se dépose sur le cuivre de l'arsenic métallique.

Une lame de cuivre est encore abandonnée pendant plusieurs jours dans 2 litres d'eau minérale de la Bourboule, et l'on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, d'abord pour décomposer l'arséniate de soude que l'eau contient naturellement ($0^{mgr}.0284$ par litre), puis pour communiquer au mélange un faible courant électrique; on voit alors le cuivre s'imprégner peu à peu d'arsenic, qu'à première vue on pourrait prendre pour un dépôt mercuriel.

Ce dernier résultat ne doit pas être perdu de vue au moment où des analyses imparfaites semblent faire considérer comme à peu près générale la diffusion du mercure dans les eaux minérales, et où l'emploi des copeaux de laiton pour la recherche du mercure par le procédé Furbringer est, en outre, indiqué (2).

— La lumière, le couvert et l'humus, étudiés dans leur influence sur la végétation des arbres en forêt. Note de M. Gurnaud, présentée par M. P. Duchartre.

**Séance du 26 janvier**. — De l'influence de la température et de l'élasticité sur les câbles des ponts suspendus; par M. Résal.

— Sur le lévulosate de chaux; par M. Eug. Peligot. — « Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est la suite de mes études sur les matières sucrées. On sait que

(1) *Comptes-rendus*, séance du 19 mai 1879, et *Moniteur scientifique*, juin 1879, p. 646.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVIII, 1878.

le sucre ordinaire, interverti par les acides, se transforme, par un simple phénomène d'hydratation, en un mélange à poids sensiblement égaux de glucose dextrogyre et de glucose lévogyre; cette dernière substance est la lévulose.

On doit à M. Dubrunfaut, dont les travaux ont jeté une si vive lumière sur les propriétés de ces matières, une expérience devenue classique, qui permet de séparer le lévulosate de chaux d'avec le glucosate droit qui l'accompagne. On mélange à une basse température 6 grammes de chaux éteinte avec 100 centimètres cubes d'eau tenant en dissolution 10 grammes de sucre interverti. En agitant rapidement, il se produit une émulsion d'abord laiteuse, mais qui s'épaissit bientôt et qui prend rapidement une grande consistance. Le magma qu'on obtient est placé sans perte de temps dans un linge à tissu serré et soumis à l'action de la presse, qui en sépare le glucosate de chaux resté à l'état liquide.

En modifiant ce procédé, qui laisse dans le produit une partie de l'eau-mère qui l'accompagne et de la chaux en excès, je suis arrivé à obtenir facilement le lévulosate de chaux à l'état de pureté : il s'agit simplement de produire le dépôt dans la liqueur filtrée, au lieu de le retenir sur le filtre. Dans ce but, on agite avec un excès de chaux éteinte une dissolution de sucre interverti ne contenant pas au delà de 6 à 8 pour 100 de ce sucre et on filtre rapidement la liqueur; celle-ci, refroidie à 0 degré, fournit bientôt une abondante cristallisation de lévulosate de chaux. Au bout de quelques heures, on recueille et on lave sur un filtre, avec de l'eau froide, les cristaux qui se sont formés, et on les dessèche d'abord sur du papier non collé, ensuite dans le vide sec. Ces opérations doivent être faites rapidement, le lévulosate de chaux absorbant l'acide carbonique de l'air.

On obtient ce produit d'une manière sûre en opérant comme il suit :

On agite rapidement 12 à 15 grammes de chaux éteinte et tamisée avec $0^{lit}.5$ d'une dissolution de sucre interverti à 1035 de densité, cette dissolution étant à la température de 20 à 25 degrés. Le mélange est versé sur un papier à filtration rapide, et le liquide filtré, qui a pris une couleur ambrée, est reçu dans un flacon plongé dans de l'eau à 0 degré. Les cristaux, qui se forment rapidement, sont recueillis sur un filtre au bout de quelques heures, lavés avec de l'eau froide, égouttés sur du papier et séchés dans le vide, en présence de la chaux vive.

La dissolution filtrée, avant le dépôt des cristaux, marque 1050 au densimètre, à 15 degrés; l'eau-mère, qui renferme surtout du glucosate de chaux, présente encore, à 9 degrés, une densité égale à 1040. On sait que la chaux augmente beaucoup la densité des liqueurs sucrées dans lesquelles elle se dissout.

Le lévulosate de chaux peut être recueilli et lavé plus rapidement dans une allonge en verre, avec filtre en métal percé de trous et muni d'un feutre; cette allonge est supportée par un récipient en verre avec tubulure latérale; une petite pompe à main, engagée dans cette tubulure, permet de faire dans l'appareil un vide imparfait qui rend la filtration beaucoup plus prompte.

La solubilité de ce corps dans l'eau est assez grande : 100 parties d'eau en dissolvent, à 15 degrés, 0.73. Cette dissolution s'altère avec une excessive facilité; la réaction alcaline qu'elle présente s'affaiblit journellement; sa couleur jaune, puis brune, devient plus foncée : cette altération est d'autant plus prompte que la température ambiante est plus élevée. Portée à l'ébullition, la liqueur alcaline devient neutre, et l'on obtient le précipité de couleur jaune chamois qui accompagne la formation du glucate de chaux et de la saccharine. J'ai entretenu récemment l'Académie de ces phénomènes, étudiés surtout avec les liqueurs calcaires fournies par le sucre interverti et par le glucose d'amidon. Avec le lévulosate de chaux, ces modifications sont de même nature; elles donnent naissance aux mêmes produits.

Desséché rapidement dans le vide, le lévulosate de chaux est parfaitement blanc; par un séjour plus prolongé, il prend une teinte jaune clair uniforme qui paraît être celle qui appartient au produit pur et sec. Dans cet état, il présente la composition suivante :

| | | Expérience. | Calcul. |
|---|---|---|---|
| | | — | — |
| $C^{12}$ .................. | 72 | 28.7 | 28.3 |
| 14 HO .............. | 126 | 49.2 | 49.5 |
| 2 CaO .............. | 56 | 22.7 | 22.0 |
| | 254 | 100.6 | 100.0 |

Cette composition s'écarte beaucoup de celle qu'on attribuait à cette substance, qui, d'après M. Dubrunfaut, contiendrait 3 équivalents de chaux. La formule qu'on lui assigne dans les Traités de chimie est la suivante : $C^{12}H^9O^9, 3CaO$. Elle exigerait 35.4 de chaux.

On sait que, pour les composés calcaires de cette nature, le dosage du carbone ne peut pas être effectué par les procédés ordinaires de l'analyse organique, une partie de cet élément restant dans le tube à combustion sous forme de carbonate de chaux. Pour analyser le lévulosate de chaux et divers autres composés du même genre, j'ai substitué à l'oxyde de cuivre le chromate de ce métal. Je reviendrai sur cette modification, qui offre quelque intérêt au point de vue de l'analyse des substances organiques.

Le lévulosate de chaux blanc, desséché en présence de la chaux vive, paraît contenir 2 équivalents d'eau en plus de la quantité indiquée ci-dessus ; sa composition est alors représentée par la formule : $C^{12}H^{14}O^{14}, 2CaO, 2HO$. J'estime que cette eau fait l'office de l'eau de cristallisation qui existe dans les sels efflorescents ; elle réagit, comme si elle était libre, au bout de quelques mois, sur les éléments de ce corps, alors même qu'il est conservé dans des flacons bien bouchés, et elle le transforme en une substance brune, visqueuse, qui, traitée par l'eau, laisse un résidu jaune de glucate de chaux basique et donne une dissolution renfermant la saccharine et le glucate neutre. En ajoutant à cette liqueur une quantité convenable d'acide oxalique, on en sépare la chaux, et même, en opérant à la température ordinaire, on obtient la saccharine à l'état cristallisé.

Quant au sel dont j'ai donné l'analyse, il se conserve indéfiniment, sans subir aucune modification.

Au moyen du lévulosate de chaux et de l'acide oxalique, on obtient la lévulose pure à l'état de dissolution ; mais je ne suis pas arrivé à préparer cette substance à l'état cristallisé.

En résumé, les produits qui résultent de l'action des alcalis sur la lévulose sont ceux qui proviennent de l'action de ces mêmes corps sur la glucose obtenue par la saccharification de l'amidon. Ces produits sont de nature d'autant plus complexe qu'il y a lieu de tenir compte de l'intervention de l'air dans les transformations successives qui s'accomplissent. J'espère néanmoins présenter bientôt à l'Académie, sur ces produits, la suite de ces études, rendues plus faciles par la séparation de la lévulose pure d'avec la glucose qui l'accompagne dans le sucre interverti.

— Sur les acides qui prennent naissance lorsqu'on redistille les acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, par MM. A. Cahours et E. Demarcay (deuxième Mémoire). — Voici comment ces chimistes terminent leur seconde Note :

« Il résulte, ainsi qu'on le voit, de l'étude des produits qui font l'objet de cette Note, laquelle complète celle que nous avons précédemment publiée, que, dans la distillation des acides gras bruts opérée dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, les différents termes de la série grasse prennent naissance, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide caprylique inclusivement, que nous avons tous obtenus dans un état de pureté parfaite. Nous ne doutons pas de l'existence dans ce mélange de termes beaucoup plus élevés de la série, tels que les acides pélargonique et caprique ; nous ne saurions toutefois l'affirmer, n'ayant pu nous les procurer suffisamment purs, en raison de leur faible proportion et de leur point d'ébullition très-élevé, ce qui rend leur séparation très-difficile. Les derniers produits de ces redistillations, qui passent à une température supérieure à 300 degrés, se figent à la température ordinaire ; nous n'avons pas essayé de les séparer.

« Indépendamment des acides de la série grasse dont nous avons signalé la formation dans la redistillation des acides gras bruts, il paraît se produire des acides appartenant

à la série succinique. C'est ainsi que nous avons pu séparer d'un autre stock de produits que nous a fait parvenir M. Laurent d'assez grandes quantités d'acide sébacique, qui y est accompagné d'un second acide qui paraît constituer le terme immédiatement inférieur, mais que nous n'avons pu extraire en quantités assez notables et dans un état de pureté suffisante pour pouvoir être affirmatifs à cet égard. »

— Des variations de la force du cœur, par M. Marey.

— Remarques sur la chlorophylle, par M. Pringsheim. — Les communications relatives à la chlorophylle qui ont été publiées dernièrement me donnent l'occasion d'appeler l'attention de l'Académie sur deux Mémoires que j'ai publiés, il y a quelques mois, dans les *Comptes-rendus mensuels de l'Académie des sciences de Berlin.* J'y traite la question importante, qui a été tant de fois soulevée et que M. Chévreul (un vieux lapin) a adressée à M. Trécul, concernant le rôle que joue la chlorophylle dans les plantes.

En exposant, au microscope, le tissu végétal à la lumière solaire concentrée au moyen d'une lentille d'assez grandes dimensions, j'ai pu, par cette nouvelle méthode d'expérimentation, suivre par l'observation directe les effets de la lumière sur la chlorophylle et le contenu protoplasmique de la cellule vivante.

Je me borne ici à en indiquer les résultats les plus saillants.

« Et d'abord je ferai remarquer que j'ai pu démontrer l'existence d'une substance oléagineuse cristallisable, inconnue jusqu'à présent, qui se rencontre dans les grains de chlorophylle des plantes vertes. Cette substance incolore, que j'appelle *hypochlorine,* est un dissolvant énergique de la chlorophylle, avec laquelle pourtant elle peut être confondue facilement lorsque, par leurs dissolvannts communs, on l'extrait des grains de chlorophylle qui la contiennent.

« De l'ensemble des notions que j'ai acquises sur l'hypochlorine, sur ses caractères chimiques et sur son existence générale dans toutes les plantes vertes qui se développent sous l'influence libre de la lumière, il résulte d'une manière certaine que ce corps, riche en carbone, qui, d'ailleurs, n'a pas encore été obtenu à l'état pur, a une relation directe avec l'assimilation du carbone par les parties vertes des plantes. Et si l'on considère de plus les conditions dans lesquelles, d'après mes recherches réitérées, l'hypochlorine se forme dans les plantules étiolées pendant la germination, il est difficile de ne pas admettre qu'elle est le produit immédiat de la décomposition de l'acide carbonique. En effet, de tous les corps carbonés dont la production dans la plante a été attribuée plus ou moins directement à la décomposition de l'acide carbonique, l'hypochlorine est le seul que les phanérogames, en germant, ne peuvent pas former sans l'aide de la lumière.

« Quant à la chlorophylle elle-même, il résulte de mes recherches que ce pigment n'est pas décomposé dans l'acte de l'assimilation du carbone. La chlorophylle, donc, ne peut pas être considérée chimiquement comme substance mère des corps carbonés des plantes.

« Dans la cellule vivante insolée au moyen de la méthode indiquée plus haut, elle se décompose, en effet, sous les yeux de l'observateur, mais sa décomposition est indépendante de l'absorption et de la présence même de l'acide carbonique. Elle s'effectue évidemment par l'absorption de l'oxygène dans l'acte de la respiration végétale proprement dite, ce mot pris dans le sens que M. Garreau lui a donné.

Or, on sait que la respiration ou l'inspiration d'oxygène atmosphérique a lieu chez les végétaux, comme chez les animaux, sans discontinuer, c'est-à-dire en plein jour, comme dans l'obscurité. De plus, mes expériences microphotochimiques viennent prouver que, dans la cellule vivante verte, l'absorption de l'oxygène augmente avec l'intensité de la lumière et surtout avec l'intensité des rayons chimiques du spectre solaire. Mais la respiration, augmentant de plus en plus en pleine lumière, finit, ce qu'on voit clairement au microscope, par devenir nuisible à la plante, en brûlant les corps combustibles du contenu de la cellule et en détruisant en première ligne l'hypochlorine, qui sert d'aliment à la respiration.

La lumière intense, dont la plante ne peut se passer et qui est si indispensable pour

l'accumulation du carbone, lui devient pernicieuse, par conséquent, du moment où, l'intensité de la lumière dépassant certaines limites, l'énergie de l'oxydation devient plus grande que l'énergie de l'assimilation. C'est la chlorophylle qui, par ces absorptions lumineuses, contre-balance ces deux fonctions, opposées l'une à l'autre dans leurs effets physiologiques. En absorbant de préférence les rayons chimiques de la lumière, le pigment chlorophyllien en diminue l'effet respiratoire, et c'est grâce à cet écran protecteur dont jouit la plante que, même en plein soleil, l'assimilation du carbone surpasse l'oxydation des corps carbonés des plantes.

Ainsi, contrairement à ce qu'on croyait jusqu'à présent, la chlorophylle n'a pas de relation directe avec la décomposition de l'acide carbonique, mais joue plutôt un rôle régulateur dans l'acte respiratoire des végétaux. On doit donc reconnaître que l'existence de la végétation et l'accumulation des corps carbonés dans les plantes s'expliquent suffisamment par ce simple rôle régulateur de la chlorophylle, sans qu'on ait besoin d'admettre que le pigment vert entre chimiquement dans l'acte de la décomposition de l'acide carbonique, ce qui, d'ailleurs, est contraire à l'expérience.

Pour se faire une idée juste de ce rôle protecteur de la chlorophylle, il faut tenir compte de ses relations intimes avec l'hypochlorine et de la localisation commune de ces deux substances dans les grains de la chlorophylle. »

— M. Larrey communique une lettre qu'il vient de recevoir de M. de Lesseps en route pour Panama.

— Sur un nouveau condensateur voltaïque. Note de M. d'Arsonval, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'emploi du sulfure de carbone pour la destruction du phylloxera. Lettre de M. Boiteau à M. Dumas. Six pages de prose, toujours la même.

— Sur la résistance du phylloxera aux basses températures; par M. Girard. — Dans une Note récente sur la résistance des pucerons aux froids rigoureux, M. J. Liechteinstein annonce que les phylloxeras souterrains de la vigne n'ont nullement souffert des basses températures — 11° et — 12° qui ont été constatées à Montpellier en décembre 1879. Ce fait était aisé à prévoir, d'après mes expériences antérieures.

Pendant l'hiver 1875-1876, j'ai constaté, au laboratoire de M. Pasteur, que des larves hivernantes du phylloxera, fixées sur les racines, ont supporté, pendant plusieurs jours, l'action *directe* des températures — 8 degrés et — 10 degrés, obtenues par des mélanges réfrigérants. J'en tirais cette conclusion que, en raison de la mauvaise conductibilité du sol et d'après les expériences de MM. Becquerel, le phylloxera souterrain n'avait rien à craindre du froid.

— Sur les fonctions de deux variables à trois ou quatre paires de périodes ; par M. Appell.

— Sur les fonctions doublement périodiques de seconde espèce; par M. Mittag-Leffler;

— Sur la détermination d'équations numériques ayant un nombre donné de racines imaginaires ; par M. Laguerre.

— Sur la photographie de la portion intra-rouge du spectre solaire. Note de M. Adney, présentée par M. A. Cornu.

— De quelques faits relatifs à la sécrétion urinaire. Note de MM. Ch. Richet et R. Moutard-Martin. — « Nous pouvons conclure de nos diverses expériences :

1° L'eau distillée, injectée dans les veines, loin d'être diurétique, arrête la sécrétion ordinaire, même à la dose de 10 grammes par kilogramme de l'animal. A dose plus faible (à 5 grammes par kilogramme), elle diminue la sécrétion sans l'arrêter. A dose plus forte, l'arrêt est définitif, et la fonction du rein ne peut plus être rétablie.

2° Toutes les substances qui accidentellement ou normalement passent dans l'urin sont diurétiques, dès qu'elles se trouvent dans le sang en quantité supérieure aux proportions normales. En effet, leur élimination entraîne l'élimination d'une certaine quantité d'eau.

3° Le début de la diurèse coïncide exactement avec le début de l'élimination.

4° Que ces substances soient injectées concentrées ou diluées, le résultat est à peu près le même au point de vue de l'excrétion urinaire, car la polyurie paraît due uniquement à l'élimination des sels injectés.

5° Au point de vue thérapeutique, on peut prévoir que les médicaments diurétiques doivent être surtout recherchés parmi les substances qui se trouvent normalement dans l'urine (comme l'urée, les chlorures, les phosphates, etc.) ou les substances qui passent facilement dans l'urine (comme le sucre).

— Sur la densité du chlore à de hautes températures. Note de M. J.-M. Crafts, présentée par M. Friedel. — « Au mois d'octobre de l'année 1878, M. Victor Meyer a décrit une nouvelle forme d'appareils pour la détermination de la densité des vapeurs, et dans une série de notes qu'il a publiées dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, pour la plupart en commun avec M. C. Meyer, se trouvent de nombreuses déterminations faites à des températures très-variées. Le procédé se recommande par une grande simplicité et rapidité de manipulation, tout en conservant une exactitude suffisante. Il a été déjà employé dans beaucoup de laboratoires, et l'on peut espérer qu'il rendra aux chimistes des services aussi importants que les deux autres méthodes classiques; mais la facilité avec laquelle MM. Meyer ont su résoudre un grand nombre de problèmes intéressants à l'aide de cette méthode est le meilleur témoignage en sa faveur. Dans cette série de travaux remarquables, la Note (1) sur la densité du chlore à une haute température a éveillé un intérêt tout spécial et a donné lieu à des développements théoriques de M. Brodie, à une Note de M. Lieben, proposant des hypothèses différant de celles de MM. Meyer, et à quelques critiques sur des détails expérimentaux auxquelles M. V. Meyer a répondu. J'ai cru pouvoir, dans ces circonstances, sans trop empiéter sur le terrain de M. Meyer, répéter une partie de ses expériences, en les modifiant de manière à aborder le sujet d'un côté un peu différent.

Après avoir décrit l'appareil des auteurs et le sien, M. Crafts ajoute :

« Deux expériences ont donné pour résultat que 10 centimètres cubes de chlore pur et sec occupent, à la plus forte chaleur du fourneau, les mêmes volumes que $10^{cc}.37$ et $10^{cc}.24$ d'air à la même température. La densité du chlore admise par MM. Meyer demande dans la première série 15 centimètres cubes et dans la seconde $6^{cc}.6$. Je me propose de soumettre à un contrôle expérimental la supposition peu probable que l'argile à cette température absorbe presque instantanément quatre ou cinq fois son volume de chlore, pour l'abandonner avec une même rapidité en contact avec l'air : c'est la seule hypothèse qui semblerait mettre ces observations d'accord avec celles de MM. Meyer. Deux autres expériences, où l'on a employé un tube épais et de petit diamètre en platine, ont donné $10^{cc}.43$ et $10^{cc}.30$ d'air déplacés par 10 centimètres cubes de chlore, et une expérience précédente a donné seulement $9^{cc}.41$ d'air, parce qu'une partie du chlore était absorbée pour former une couche de chlorure de platine dans le tube; du reste, dans ce cas, on observe une absorption plus marquée qui, cinq ou six minutes après la lecture s'élève à $0^{cc}.8$ ou $0^{cc}.9$, et le tube est fortement attaqué sur une longueur de $0^{m}.02$.

Du brome qui avait à 445 degrés la densité 5.24 (théorie, 5.57) a donné, à la même température que le chlore, les densités de 4.39 et 4.48.

La substance était pesée dans des tubes capillaires en verre, scellés à la lampe, qui éclataient après avoir été introduits dans le cylindre chauffé.

De l'iode qui avait à 445 degrés la densité 8.657 (théorie, 8.795) a donné, à la température ci-dessus, la densité 6.01 et 5.93.

L'iode était pesé dans un cylindre en platine avec bouchon du même métal, pesant $2^{gr}.5$.

Ainsi, la seule expérience de MM. Meyer que j'aie répétée dans les mêmes conditions a

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1426, août 1879, et *Moniteur scientifique*, septembre, p. 960.

donné un résultat analogue, et je suis d'accord avec eux pour admettre qu'à la plus haute température du fourneau Perrot, avec un très-fort tirage, l'iode diminue de densité pour augmenter de volume dans la proportion d'environ 1 à 1.5, comparé avec l'air. La proportion pour le brome est environ de 1 à 1.2, et pour le chlore je n'ai pu trouver par la méthode employée une augmentation de volume de plus de quelques centièmes, au lieu de 50 pour 100 admis par MM. Meyer.

Les déterminations avec l'iode et le brome du commerce ne sont que préliminaires, et je désire contrôler plus exactement la pureté de ces substances avant de présenter quelques déductions théoriques; il faut aussi réserver pour une prochaine communication les détails d'expériences faites avec d'autres gaz permanents. »

— Sur les lésions du rein et de la vessie dans l'empoisonnement rapide par la cantharidine ; par M. V. Cornil.

— Recherches sur le mode de formation des monstres otocéphaliens ; par C. Dareste.

— Sur la structure, le développement et la signification pathologique du tubercule. Note de MM. Kiener et Poulet.

— Sur la disposition cratériforme des facules et des granulations solaires. Note de M. Dom Lamey.

— Sur la température des eaux souterraines de Paris pendant le mois de décembre 1879. Note de M. Alf. Durand-Claye.

**Séance du 2 février.** — Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— Sur une équation différentielle linéaire du second ordre, par M. H. Gyldén.

— Expériences sur la compression des mélanges gazeux.

M. Cailletet rend compte d'une expérience des plus intéressantes. Un mélange d'air et d'acide carbonique est soumis à des pressions indéfiniment croissantes. Il arrive un moment où l'acide carbonique est liquéfié; puis, la pression augmentant toujours, on voit, vers 250 atmosphères environ, le ménisque de l'acide carbonique devenir légèrement concave, de convexe qu'il était; et, enfin, si l'on continue la pression, l'air et le liquide, qui sont au-dessus du mercure, se mélangent et l'on ne sait plus ce que l'on a sous les yeux, si c'est de l'acide carbonique redevenu gazeux ou de l'air devenu liquide.

M. Henri Sainte-Claire Deville prend la parole pour faire remarquer combien cette expérience est étrange et troublante. C'est, dit-il, à se demander ce que c'est qu'un gaz. Quand M. Cagnard-Latour montrait que de l'eau, enfermée dans un tube de verre résistant et portée à la température de 300 degrés, était réduite complétement en vapeur, M. Babinet disait que l'eau était alors dans un état particulier, inconnu, et qu'il proposait de nommer l'état *Cagnard-Latouresque*. C'est que, en effet, nous ne savons plus du tout à quoi nous avons affaire.

M. Wurtz rappelle à ce propos qu'on vend, à Vienne (en Autriche), des tubes de verre très-forts, remplis en partie d'acide carbonique liquide. Si l'on porte la température de ces tubes, soit en les tenant à la main, soit en les plongeant dans un bain tiède, à 32 degrés centigrades, l'acide carbonique disparaît. Il est réduit en vapeur; et, comme il occupe le même espace qu'auparavant, la vapeur doit avoir la même densité que le liquide.

M. Henri Deville confirme les paroles de M. Wurtz, et il ajoute qu'on a pu déjà vérifier que, dans certaines circonstances, l'air avait la densité du zinc, et que rien absolument ne s'oppose à ce que l'on admette qu'il puisse devenir aussi dense que le platine.

— Évolution de l'inflorescence chez des graminées (deuxième partie). Types de structure du rachis primaire. Ordre d'apparition des premiers vaisseaux, par M. A. Trécul.

— M. D. Colladon adresse une Note concernant divers moyens mis en usage, soit en France, soit sur les petits lacs de la Suisse, pour déterminer la rupture des couches de glace formées à la surface de l'eau.

— M. A. Gaudin soumet au jugement de l'Académie un procédé pour diviser les amas de glaçons.

— M. A. Bourbt adresse une Note concernant un procédé du même genre pour la destruction successive des banquises de glace.

— Sur la théorie des équations différentielles linéaires. Note de M. Mittag-Leffler, présentée par M. Hermite.

— Remarques sur les métaux nouveaux de la gadolinite et de la samarskite. Note de M. M. Delafontaine.

— Reproduction artificielle de la scorodite. Note de MM. Verneuil et Bourgeois, présentée par M. Frémy.

« Nous avons l'honneur de présenter à l'Académie la synthèse de la scorodite, que les minéralogistes considèrent comme un arséniate de sesquioxyde de fer hydraté, ayant pour formule $Fe^2 O^3$, $As O^5$, $4 H O$.

« Pour obtenir la scorodite, nous traitons le fer par une dissolution concentrée d'acide arsénique dans un tube scellé, chauffé vers 140 à 150 degrés. Le fil de fer, forme sous laquelle nous employons le métal, se recouvre, après quelques heures, d'une matière gélatineuse grise qui est assez abondante pour faire prendre le liquide en masse. Ce corps est un mélange d'arséniate de sesquioxyde de fer amorphe et d'acide arsénieux en très-petits cristaux. L'action continuant, la matière gélatineuse disparaît peu à peu pour se transformer en scorodite, en même temps qu'il s'en forme une nouvelle quantité bientôt transformée à son tour, et cela jusqu'à ce que la dissolution d'acide arsénique soit trop étendue pour que l'attaque du fer se produise, ce qui arrive après huit jours de chauffe environ.

« La dissolution d'acide arsénique qui nous a donné les meilleurs résultats est celle contenant 50 pour 100 d'acide anhydre. A l'ouverture du tube, on n'observe aucun dégagement gazeux; le liquide ne contient plus qu'une petite quantité d'acide arsénieux et le fil de fer est recouvert de très-beaux cristaux de scorodite, d'une couleur vert bleuâtre, ainsi que de gros cristaux d'acide arsénieux. Pour les séparer, nous traitons le mélange à froid et pendant quelques heures par de l'ammoniaque concentrée, qui dissout l'acide arsénieux sans toucher à la scorodite; puis nous séparons par lévigation les petits fragments de fil de fer dont elle est quelquefois souillée. Ces cristaux sont identiques à la scorodite naturelle.

— Sur les caractères anatomiques du sang, particuliers aux anémies intenses et extrêmes; par M. Hayem.

M. Vulpian communique les résultats des dernières recherches de M. Hayem sur les caractères particuliers du sang dans les anémies graves, alors que, de 5 millions par millimètre cube, le chiffre des globules est tombé à 400 ou 450,000. Dans ces cas, on observe : 1° de petits cristaux autour des globules; 2° la présence de globules blancs remplis d'hémoglobine; 3° des globules à noyau unique, remplis aussi d'hémoglobine, probablement des leucocythes; ce sont ces globules qui ont été pris par plusieurs observateurs pour des corps de transition entre les globules blancs et les rouges; 4° un très-grand nombre de tout petits globules blancs. En un mot, le sang se rapproche de la lymphe, et c'est pourquoi M. Hayem popose de lui donner le nom de sang lymphatique.

— Recherches sur les mouvements de l'utérus, par M. Polaillon. — L'auteur, dit M. Vulpian, a profité des circonstances où l'on introduit dans l'utérus des sacs en caoutchouc remplis d'eau, afin de provoquer l'avortement, pour étudier le mécanisme de la contraction utérine. C'est une étude qui n'avait jamais été faite de cette manière ni avec cette rigueur expérimentale, et que son caractère de nouveauté recommande à l'attention de l'Académie.

— M. H. Macagno adresse deux Notes relatives, l'une à la composition de l'air, déterminée à Palerme, en divers points de la ville; l'autre, à la production du tannin dans les feuilles de sumac.

Suivant l'auteur, les feuilles de sumac placées à l'extrémité supérieure des tiges sont toujours plus riches en acide tannique que celles de la base; à mesure que la plante

vieillit, la quantité de cet acide diminue. S'il y a avantage à retarder la récolte, c'est que la décroissance dans la proportion de tannin que contiennent les feuilles est largement compensée par la quantité totale du produit.

— M. Grignard adresse une Note relative à une loi approximative comprenant les résultats obtenus par Regnault sur les tensions de la vapeur d'eau aux diverses températures.

**Séance du 9 février.** — M. le Président, en annonçant à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. le général Morin, doyen de la section de mécanique, s'exprime comme il suit :

« Depuis la dernière séance de l'Académie, et ainsi que le faisaient pressentir les nouvelles qui nous avaient été données, nous avons eu la douleur de perdre M. le général Morin, dont les obsèques viennent d'avoir lieu.

Voici la lettre qui a été adressée par son fils, M. le colonel Morin, au Président de l'Académie :

« Paris, le 7 février 1880.

« Monsieur le Président,

« Je remplis un douloureux devoir en vous faisant part de la mort de mon père, le général Morin, décédé ce matin au Conservatoire.

« Recevez, etc. Le lieutenant-colonel,

J. Morin. »

Sur la proposition de M. le Président, d'accord avec le bureau, l'Académie décide que la séance sera levée aussitôt après le dépouillement de la correspondance.

— Sur les maladies virulentes, et en particulier sur la maladie appelée vulgairement appelée *choléra des poules*, par M. Pasteur. — Ce Mémoire, qui a été également présenté à l'Académie de médecine, fera le sujet d'une publication séparée. Il fait près de dix pages au *Compte-rendu*.

Voici, en résumé, la substance du nouveau Mémoire de M. Pasteur, ce compte-rendu abrégé ne permettant pas plus d'extension :

« Après quelques généralités sur les maladies virulentes et sur la méthode de culture des organismes microscopiques, l'auteur arrive au *choléra des poules*, sur lequel porte spécialement sa communication. Il décrit ainsi cette maladie :

« L'animal est sans force, chancelant, les ailes tombantes. Les plumes du corps, soulevées, lui donnent la forme en boule. Une somnolence invincible l'accable. Si on l'oblige à ouvrir les yeux, il paraît sortir d'un profond sommeil et bientôt ses paupières se referment, et le plus souvent la mort arrive sans que l'animal ait changé de place, après une muette agonie. C'est à peine si quelquefois il agite les ailes pendant quelques secondes. Les désordres intérieurs sont considérables. La maladie est produite par un organisme microscopique, lequel, d'après le *Dictionnaire* de Zundel, aurait été soupçonné, en premier lieu, par M. Moritz, vétérinaire dans la Haute-Alsace, puis mieux figuré par Peroncito, vétérinaire de Turin, en 1878, et, enfin, retrouvé, en 1879, par M. Toussaint, professeur à l'École vétérinaire de Toulouse, qui a démontré, par la culture du petit organisme dans l'urine neutralisée, que celui-ci était bien l'auteur de la virulence du sang.

Un milieu de culture merveilleusement approprié à la vie du microbe du choléra des poules est le bouillon de muscles de poules neutralisé par la potasse et rendu stérile par une température supérieure à 100 degrés (110 à 115). En quelques heures, le bouillon le plus limpide commence à se troubler et se trouve rempli d'une multitude infinie de petits articles d'une ténuité extrême, légèrement étranglés à leur milieu, et qu'à première vue on prendrait pour des points isolés. Ces articles n'ont pas de mouvement propre et font certainement partie, suivant M. Pasteur, de tout autre groupe que celui des vibrions. M. Pasteur imagine qu'ils viendront se placer un jour auprès des virus aujourd'hui de nature inconnue, lorsqu'on aura réussi à cultiver ces derniers, comme il espère qu'on est à la veille de le faire.

Le microbe du choléra des poules présente cette particularité singulière de ne pas se développer et de périr rapidement dans l'eau de levûre de bière, si propre au développement d'autres êtres microscopiques, en particulier de la bactéridie charbonneuse.

Une autre particularité de ce microbe est d'être relativement inoffensif pour le cochon d'Inde. L'inoculation du liquide à ce dernier animal produit seulement un abcès localisé au point d'inoculation, et qui, après s'être ouvert spontanément, se guérit sans que l'animal ait cessé de manger et d'avoir toutes les apparences de la santé. Cependant, le pus de cet abcès, où fourmille le microbe, inoculé à des poules, les tue rapidement.

Quelques gouttes d'une culture du microbe, déposées sur du pain ou de la viande avalés par les poules, suffisent pour développer, dans le canal intestinal de ces poules, des myriades de microbes qui sont expulsés avec les excréments et qui font périr tous les individus auxquels on les inocule.

La virulence du liquide obtenu par des cultures successives est si grande que, par l'inoculation d'une minime fraction de goutte d'une culture, vingt fois sur vingt la mort arrive en deux ou trois jours, et le plus souvent en moins de vingt-quatre heures.

Par certains changements dans le mode de culture, on peut faire que le microbe infectieux soit diminué dans sa virulence.

La diminution de la virulence se traduit dans les cultures par un faible retard dans le développement du microbe; mais, au fond, il y a identité de nature entre les deux variétés de virus. Sous le premier de ses états, l'état très-infectieux, le microbe inoculé peut tuer vingt fois sur vingt; sous le second, il provoque vingt fois sur vingt la maladie et non la mort.

Le choléra des poules offre une immunité du même genre que celle que donnait autrefois l'inoculation du virus varioleux pour la variole, que donnent aujourd'hui l'inoculation de la vaccine pour la variole, de la clavelée, de la péripneumonie, pour les affections des moutons ou des animaux de l'espèce bovine.

Il existerait donc, suivant M. Pasteur, une sorte de vaccine du choléra des poules, avec cette différence considérable que ce vaccin est un être vivant.

La virulence, du moins dans le petit nombre de cultures qu'il a tentées, ne s'est pas exaltée, et, en conséquence, on peut croire à l'existence d'un véritable vaccin.

On possède donc aujourd'hui une maladie à parasites microscopiques qu'on peut faire apparaître dans des conditions telles qu'elle ne récidive pas, malgré son caractère parasitaire. En outre, on lui connaît une variole de son virus, qui se comporte vis-à-vis d'elle à la manière du vaccin vis-à-vis de la variole.

Lorsque les poules inoculées par le liquide de culture atténué reviennent à la santé, à la suite des inoculations faites sur les muscles pectoraux, on observe des phénomènes très-curieux. Le microbe se multiplie dans l'épaisseur des muscles, comme il le fait dans un milieu de culture. En même temps, le muscle se tuméfie, durcit et blanchit à sa surface comme dans son épaisseur. Il devient lardacé, rempli de globules de pus, toutefois sans suppuration. Les éléments histologiques se rompent avec une grande facilité, parce que le microbe qui les imprègne par îlots nombreux, les altère et les désagrège en se nourrissant d'une partie de leur substance. Dans le cas de guérison, le parasite est arrêté peu à peu dans son développement et disparaît, en même temps que la partie nécrosée du muscle se rassemble, durcit et se loge dans une cavité dont toute la surface ressemble à celle d'une plaie bourgeonnante de très-bonne nature.

La partie nécrosée finit par constituer un séquestre si bien isolé dans la cavité qui le renferme, qu'on le sent sous le doigt, à travers la peau, dans l'intérieur du muscle, et que, par la moindre incision, on peut le saisir avec une pince et l'extraire. La petite plaie faite à la peau se cicatrise tout de suite, et la cavité où le sequestre était logé se remplit peu à peu des éléments séparés du muscle.

Si l'on réinocule une poule ainsi vaccinée par une ou plusieurs inoculations antérieures du virus affaibli, que se passera-t-il? La lésion locale sera, pour ainsi dire, insignifiante, relativement à celles que les premières inoculations avaient produites. Celles-ci provoquent une altération si grande du muscle, que d'énormes séquestres se sentent sous le

doigt. La cause des différences des effets de ces inoculations paraît résider tout entière dans une grande facilité relative du développement du microbe, à la suite des premières inoculations, et, pour la dernière, dans un développement pour ainsi dire nul ou très-faible et promptement arrêté. Le muscle qui a été malade est devenu, après la guérison du séquestre, en quelque sorte impuissant à cultiver le microbe, comme si ce dernier, par une culture antérieure, avait supprimé dans le muscle quelque principe que la vie n'y ramène pas et dont l'absence empêche le développement du petit organisme.

Dans la pensée de M. Pasteur, cette explication deviendra vraisemblablement générale et applicable à toutes les maladies virulentes. »

— Statistique des taches solaires de l'année 1879; par M. R. Wolf.

— M. T. Garrigou écrit de Toulouse pour demander que de nouvelles analyses soient faites devant l'Académie afin d'arriver à constater la présence ou l'absence du mercure dans les eaux de Saint-Nectaire. Cette question intéresse beaucoup M. Garrigou et fort peu l'Académie, et il y a gros à parier qu'elle ne s'en occupera pas le moins du monde.

— Sur la mesure spectrométrique des hautes températures; par M. A. Crova.

— M. le Ministre de l'instruction publique transmet à l'Académie une lettre du consul de France à Glascow, contenant de nouveaux renseignements au sujet des cristaux qui avaient été obtenus par M. Mactear et qui avaient été considérés comme des diamants.

« Les cristallisations obtenues par M. Mactear ont été soumises à l'inspection du conservateur du département des minéraux au British Museum, M. Maskelyne, qui vient de déclarer, dans une lettre adressée au *Times* de Londres, que ce ne sont pas des diamants.

« Il résulte, en effet, des expériences faites par ce savant : 1° que les cristaux microscopiques de M. Mactear, placés entre un saphir et une topaze, ont été réduits en poussière après un frottement prolongé, sans avoir rayé le saphir ni même la topaze; 2° que, laissés pendant une nuit dans de l'acide fluorhydrique, ils étaient, le matin, entièrement dissous; 3° qu'ils ne brûlent pas comme le diamant. M. Maskelyne conclut en disant que ce qui a été obtenu n'est sans doute qu'un silicate cristallisé, comme l'augite.

« *P. S.* — Il me semble juste d'annexer à cette dépêche le texte d'une lettre publiée ce matin par les journaux de Glascow et dans laquelle M. Mactear demande au monde savant de ne pas adopter, avant plus amples informations, les conclusions de M. Maskelyne. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Une brochure de M. G. Vimont, intitulée : *Le Phylloxera en 1879.* Mémoire adressé à M. Paulin Talabot;

2° Une Note de MM. Ch. Brongniart et Max. Cornu, intitulée : *Épidémie causée sur des Diptères du genre* Syrphus *par un champignon* Entomophthora.

(Ces deux brochures sont renvoyées à la Commission du phylloxera.)

M. le Secrétaire perpétuel, à l'occasion de la Note de MM. Ch. Brongniart et Max. Cornu, présente à l'Académie les considérations suivantes :

Les auteurs ont observé aux environs de Gisors les effets de l'épidémie qu'ils signalent. Les cadavres des insectes se trouvaient par milliers accrochés aux épillets d'une graminée, le *Molinia cœrulea;* ils appartenaient tous au *Syrphus mellinus.* L'abdomen fortement distendu, les anneaux écartés, montrant des zones alternativement colorées et pâles, ces dernières avec exsudation graisseuse : il était facile de reconnaître à ces signes les *Entomophthora,* c'est-à-dire le champignon qui en automme tue la mouche commune.

Cette vaste destruction d'une espèce d'insectes, universellement frappée par la contagion d'un champignon dont les spores, répandues dans l'air, semblent avoir atteint et condamné à mort tous les individus de la région, rappelle la proposition faite, il y a quelques années, à la Commission du phylloxera par notre confrère M. Pasteur.

Les effets produits sur le ver à soie par les corpuscules qui s'y développent et qui se transmettent d'une génération à l'autre sont tellement meurtriers, que M. Pasteur conseillait de chercher dans l'inoculation de quelque champignon microscopique le moyen de destruction contre le phylloxera. Les corpuscules du ver à soie n'offraient pas le

remède cherché, car on pouvait difficilement admettre que ces corpuscules n'eussent pas été semés dans les vignes du Midi par les fumiers provenant des magnaneries. Aucune espèce de champignon ne se présentant alors à l'esprit comme propre à effectuer des inoculations insecticides efficaces, la proposition de M. Pasteur ne fut suivie d'aucun essai qui soit venu à notre connaissance.

Mais, récemment, cette question a occupé de nouveau la Société entomologique de Belgique. On lit, en effet, dans le *Bulletin* de sa séance du 3 janvier, le passage suivant, faisant partie d'une communication de M. H. Donckier de Donceel:

« Je crois devoir attirer l'attention de la Société sur un tout petit travail, d'une très-grande importance peut-être, qui vient de nous être envoyé d'Amérique par notre savant confrère, M. le docteur Hagen (*Destruction of obnoxious insects, Phylloxera, potato beetle, etc., by application of the yeast fungus,* Cambridge, 1879). Dans cette brochure, qu'ont précédée des communications faites aux journaux américains (1), l'auteur, se basant sur des études et expériences faites, il y a vingt ans environ, par M. le docteur Bail, en Prusse, et les corroborant par d'autres faits recueillis plus récemment, arrive aux conclusions suivantes :

« 1° La mouche commune des habitations est souvent tuée par un champignon, et, dans ces épizooties, un grand nombre d'autres insectes qui vivent dans le même endroit sont tués par le même champignon.

« 2° Le champignon qui tue la mouche domestique agit absolument comme la levûre dans la panification et la brasserie.

« 3° L'application de la levûre de bière sur les insectes développe chez eux un champignon qui leur devient fatal.

« 4° Dans une expérience faite par M. J.-H. Burns, toutes les Doryphora qui avaient été arrosées de levûre de bière diluée périrent du huitième au douzième jour, et le champignon fut retrouvé dans les vaisseaux des ailes.

« Il semblerait donc qu'on a dans ces champignons des formes différentes d'une seule espèce polymorphe. Certainement, les faits auraient besoin d'être de nouveau établis et vérifiés par de nombreuses expériences, conduites avec soin et intelligence; mais, quand on contemple les désastres incalculables infligés à la richesse publique par le phylloxera et tant d'autres insectes nuisibles, on ne peut contester la nécessité de poursuivre résolûment les expériences dans le sens indiqué. N'arrivât-on même à réussir qu'une fois sur quatre dans ces destructions des insectes par les champignons des levûres, on aurait certes déjà rendu à l'agriculture un immense service. »

M. le Secrétaire perpétuel insiste particulièrement sur cette circonstance que les vastes destructions signalées sur la mouche commune, les *Syrphus*, etc., ont été produites par des spores répandus par milliards dans l'air et auxquels aucun individu, pour ainsi dire, ne peut échapper. S'il s'agissait d'appliquer ce mode de destruction au phylloxera, il y aurait à distinguer entre les ailés aériens et les aptères souterrains, qui, par leur mode d'existence et par les saisons correspondant à leur activité, peuvent exiger des moyens d'attaque différents.

Jusqu'ici, personne n'a signalé la présence d'un champignon parasite sur un phylloxera. Les observations n'ont peut-être pas été suffisamment dirigées en ce sens. Leur portée n'avait peut-être pas été comprise. On recommande cette étude à l'attention de tous les naturalistes qui habitent les départements atteints.

M. le Secrétaire perpétuel insiste d'autant plus volontiers sur cet appel fait aux naturalistes, qu'il a déjà signalé devant la Commission supérieure du phylloxera la nécessité de provoquer des études de cet ordre. Quelques membres de la Commission étaient d'avis qu'il n'était pas utile de maintenir au concours le prix de 300,000 francs. M. le Secrétaire perpétuel fit remarquer que ce prix pourrait être remporté par la personne qui

---

(1) *Boston Evening Transcript*, numéro du 11 avril 1879.

découvrirait un procédé de destruction spontanée du phylloxera susceptible d'une application générale et économique, qualités que ne présentent pas les méthodes actuellement en usage : inondation, sulfure de carbone et sulfocarbonates. Ces méthodes, conseillées, faute de mieux, pour permettre à la vigne de vivre en présence du phylloxera, sans prétendre à la destruction totale de l'insecte, seraient heureusement remplacées par une méthode fondée sur l'emploi d'une force naturelle empruntée à quelque animal ou végétal, capable d'une multiplication sans limites et propre à faire disparaître le phylloxera. Le prix a été maintenu, et la carrière, en conséquence, demeure ouverte devant les naturalistes. »

— M. Fr. Asello prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à l'une de ses places de correspondant.

# SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

**Procès-verbaux des séances du Comité de chimie (1).**

Séance du 10 décembre 1879. — La séance est ouverte à six heures un quart. — Présents : MM. A. Scheurer, Eug. Dollfus, Ehrmann, Goppelsrœder, Camille Kœchlin, Jules Meyer, Meunier, Prud'homme, Schæffer, Vaucher, Witz, Jeanmaire ; total : douze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le secrétaire communique un travail de M. Eug. Weiss, de Bâle, qui a pour titre : *Nouvelle théorie sur la détérioration des chaudières à vapeur par les huiles de graissage entraînées par les eaux de condensation qui servent à les alimenter.*

Suivant l'auteur, les graisses n'agissent pas directement et leur action corrosive se manifeste sous diverses influences, dont voici les principales : lorsque les eaux d'alimentation contiennent du sulfate de chaux, les acides gras se décomposent en formant avec la chaux des composés insolubles, et l'acide sulfurique, mis en liberté, corrode les chaudières. La vapeur d'eau violemment projetée contre la paroi supérieure des chaudières produit l'électricité ; de là formation d'ozone qui, oxydant les huiles, les transforme en composés corrosifs, lorsqu'elles contiennent, — ce qui est généralement le cas, — des essences minérales qui condensent très-facilement, comme on sait, l'oxygène actif.

Après discussion, le Comité, jugeant que les assertions de M. Weiss ne sont pas suffisamment démontrées, décide le renvoi du travail à son auteur, en le priant d'appuyer ses théories de quelques expériences concluantes.

M. Schæffer, qui a fait des recherches pour trouver l'auteur du procédé de fixation des couleurs au tannin au moyen de l'émétique, donne lecture d'un brevet pris par la maison Thomas Brooks, de Manchester, le 7 mai 1861, qui atteste que c'est à cette maison que revient l'honneur d'avoir trouvé ce précieux agent. M. Schæffer fera de ce brevet un extrait qui sera inséré au prochain procès-verbal.

M. Goppelsrœder présente la liste des produits qui manquent à la « collection industrielle » du nouveau laboratoire. Cette liste sera autographiée et envoyée aux membres du Comité, ainsi qu'aux personnes qui s'intéressent à l'École de chimie.

M. Eug. Dollfus lit une traduction, faite par M. Gustave Engel, d'un Mémoire de M. le docteur Aeby sur la *Théorie de la teinture.* L'auteur pense que la teinture est le résultat d'une simple adhérence physique et non d'une opération chimique ; il base ses assertions sur ce fait que la laine blanche ou mordancée avec du soufre, teinte en acide picrique ou même en fuchsine, se dégrade indéfiniment par des lavages à l'eau. Le Comité, trouvant que les conditions dans lesquelles s'est placé M. Aeby présentent un caractère trop spé-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1880, p. 152.

cial, décide que son travail lui sera renvoyé, avec prière de généraliser ses expériences, les répétant sur d'autres fibres, avec d'autres mordants et d'autres matières colorantes.

La séance est levée à sept heures.

Séance du 14 janvier 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. A. Scheurer, Durand, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Meunier, Jules Meyer, Prud'homme, Schæffer, Witz, Zürcher, Jeanmaire; total : douze membres.

M. le secrétaire donne lecture d'une lettre de M. le docteur Reimann, de Berlin, qui, à propos du travail de M. Gustave Engel sur la teinture de la silice des tubes d'infusoires, fait observer que déjà, en 1870, il a, lui-même, publié une Note sur l'attraction qu'exerce la silice gélatineuse sur les matières colorantes.

Le Mémoire de M. Reimann était connu du Comité lorsqu'il a voté l'impression du travail de M. Engel, et il avait jugé que ce dernier en différait suffisamment pour être publié. M. Reimann, en effet, opère sur la silice gélatineuse, qui donne des nuances peu solides, tandis que les conditions où se place M. Engel fournissent des teintures beaucoup plus résistantes, dans lesquelles la capillarité jouerait le principal rôle. Néanmoins les revendications de M. Reimann doivent être soumises à un examen sérieux, et M. Engel, auquel la lettre sera remise, est chargé de le faire.

MM. Faure et Kessler, fabricants de produits chimiques à Clermont-Ferrand, annoncent qu'ils ont été les premiers (en 1876) à fabriquer industriellement le chlorate de soude, qui est d'un emploi si avantageux dans la fabrication des noirs d'aniline.

Il est pris acte de cette déclaration.

Une lettre en langue allemande de M. E. Weiss, de Bâle, dans laquelle l'auteur complète ses observations sur l'influence de l'ozone dans la détérioration des chaudières à vapeur, est remise à M. Schæffer, qui en fera la traduction pour la prochaine séance.

M. Scheurer-Kestner demande par lettre l'ouverture d'un pli cacheté, déposé le 27 janvier 1869, traitant d'un systéme économique de désulfuration des lessives alcalines. Cette méthode est employée avec succès depuis cette époque dans l'usine de M. Ch. Kestner, à Thann. L'agent employé est l'hydrate de zinc. Le Comité vote l'impression de cet intéressant document, ainsi que de la lettre de M. Scheurer.

M. Schæffer rend compte ainsi qu'il suit des recherches qu'il a faites afin de retrouver l'auteur de l'emploi de l'émétique comme fixateur des couleurs au tannin : « L'application des couleurs aniline au moyen de l'acide tannique s'est faite presque immédiatement après l'apparition de ces couleurs, mais le tannin n'étant pas fixé sur la fibre, celle-ci ne présentait pas la solidité que l'on obtient en les passant après le vaporisage dans une dissolution d'émétique, ce procédé, généralement employé maintenant, étant d'une grande importance, surtout pour l'application du bleu méthylène.

M. Camille Kœchlin a proposé de rechercher l'auteur de ce procédé si intéressant. Les recherches qui ont été faites à ce sujet ont démontré que c'est à M. Thomas Brooks que revient le mérite d'avoir été le premier à fixer le tannin par un passage en émétique et à mettre en pratique ce procédé dans la fabrique d'indiennes de MM. Butterworth et Brooks à Manchester.

Nous avons sous les yeux le brevet délivré à M. Thomas Brooks en date du 20 mars 1861, dans lequel il expose comme suit la nature de son invention :

*Application de certaines couleurs pour l'impression de tissus de coton.*

« Après avoir imprimé en même temps de l'acide tannique épaissi avec de la gomme « Sénégal avec des mordants pour garance ou garancine.

« Oxyder ou non oxyder et vaporiser; passer dans une dissolution de sel d'antimoine, « puis dégommer (en bouse, silicate ou phosphate de soude, etc.). Ce procédé permet de « rendre les tissus propres à recevoir à la fois par les opérations subséquentes de fixa- « tion et de teinture les couleurs d'aniline, de garance ou de garancine. »

En novembre 1861, le *London journal of arts* publia les travaux de M. Thomas Brooks, ainsi que ceux de MM. Lloyd et R. Dale. Ces deux chimistes proposent de fixer les matières

colorantes de l'aniline en les imprimant épaissies avec de l'eau de gomme additionnée d'acide tannique, de vaporiser et passer ensuite en dissolution d'émétique.

Ce procédé n'étant, en réalité, qu'une application directe de l'invention de M. Thomas Brooks, brevetée déjà en mars 1861, la priorité ne saurait lui être contestée.

Le Comité, approuvant les conclusions de M. Schæffer, demandera à la Société pour M. Brooks une médaille de bronze.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à six heures trois quarts.

Séance du 11 février. — Séance ouverte à six heures. Seize membres sont présents. — Les procès-verbaux des deux dernières séances sont lus et adoptés.

Conformément a ce qui a été décidé dans la dernière séance, que l'on s'occuperait de compléter la collection industrielle du laboratoire de M. le docteur Goppelsrœder, la séance est prise en entier sur les moyens d'arriver à la rendre la plus complète possible.

M. Clément Courtois, par l'organe de M. Schœn, annonce qu'il fait don à l'École de chimie d'échantillons de tous les produits de sa fabrication, tant bruts que purifiés. M. Scheurer prie M. Schœn de remercier, au nom du Comité, M. Courtois de son offre généreuse.

M. Durand, qui s'était chargé de classer les produits industriels appartenant à la chimie organique, demandés par M. Goppelsrœder pour compléter la collection du laboratoire, en remet la liste à M. le secrétaire, avec l'indication des maisons de production.

Après discussion, le Comité décide que les membres qui ont des relations avec ces différents fabricants leur feront part directement du désir de la Société, et les prieront de vouloir bien envoyer des échantillons des produits qu'ils fabriquent.

---

# PROCÉDÉ DE FABRICATION DU SUCRE

(Breveté S. G. D. G.)

Par Louis Faucheux

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Le procédé dont il s'agit repose sur les principes suivants :

Si dans un sirop concentré de sucre, ou une mélasse à l'état bouillant, on met une certaine quantité de betteraves découpées en cossettes, les cellules contenant le sucre sont rompues, et la mélasse, étant très-avide d'eau, absorbe tout le jus sucré de la cossette et la dessèche presque complétement.

En outre, une petite portion des sels et une grande partie des matières organiques, principalement celles contenant de l'albumine et de la pectine, se trouvent fixées sur le tissu végétal, tandis que, d'un autre côté, le jus sucré abandonné par la betterave est beaucoup plus pur que celui qu'elle aurait fourni étant râpée et pressée. L'albumine est coagulée, et bien que la racine soit soumise à l'action de la chaleur, la pectose ne se dissout pas.

Nous obtenons donc un sirop contenant un peu moins de sels, mais surtout beaucoup moins de matières organiques que celui qui aurait été obtenu par le mélange de la mélasse avec le jus provenant des mêmes betteraves râpées.

La betterave ayant toujours une certaine acidité, il y aurait production de glucose si on ne s'arrangeait pas de manière à ce que la mélasse ou le sirop employés aient d'avance une alcalinité suffisante pour saturer l'acide.

La cossette restante est imprégnée de sirop et fort desséchée; si on la met en contact avec de petites eaux dont je vais indiquer la provenance, elle se gonfle et, par la pression, nous donne un jus à 15° Baumé, que l'on mélange au premier et qui nous donne un sirop total de 18 à 20 degrés.

La pulpe pressée contient encore du sucre; on la mettra en contact avec une proportion d'eau d'environ 25 à 30 pour 100 du poids de la betterave; elle se gonflera de nouveau et, pressée, donnera des jus ou petites eaux de 3 à 4 degrés qui serviront à faire la première pression d'une portion de pulpe suivante.

La pulpe ainsi obtenue forme environ 15 pour 100 du poids primitif de la betterave; après ces deux pressions, la quantité de sucre qu'elle retient donne à peine une perte de 2 à 3 pour 100 du sucre contenu dans la betterave seule. Donc, avec la quantité d'eau que l'on ajoute habituellement à la râpe, extraction beaucoup plus complète du sucre que par le râpage habituel, sans perte du sucre de la mélasse.

Ceci provient de ce que la betterave a toutes ses cellules parfaitement rompues et qu'elle ne joue plus que le rôle d'une éponge que la pression débarrasse du jus sucré qui l'imprègne.

Cette pulpe sera très-facile à transporter et à conserver; elle sera nutritive, contenant tous les principes albuminoïdes de la betterave; mais, avant de la donner aux bestiaux, il faudra lui faire absorber de l'eau, pour qu'elle se gonfle complément et ne fasse pas éponge dans le corps des animaux.

Il faut toutefois penser que nous aurons à travailler, en fin de fabrication, des betteraves poussées et peu saines, c'est-à-dire contenant une certaine proportion de glucose; une défécation sera donc nécessaire. Le mieux sera d'employer le traitement calco-carbonique qui a été préconisé depuis longtemps par M. Dubrunfaut et qui se fait avec des sirops à haut degré, précipite les glucates et sels de chaux et décolore parfaitement.

Il faut arriver par ce moyen à ne faire que des sucres blancs n° 3; or, bien que l'enlèvement des matières organiques soit considérable, la proportion de sels minéraux disparus n'est pas assez forte pour que l'on puisse cuire perpétuellement en grains; il faudra donc, à notre procédé d'épuration, joindre l'osmose.

Nous avons des sirops à 18° Baumé et dans les conditions les meilleures pour réaliser l'osmose calcique à froid que M. Dubrunfaut recommande également et qui a l'avantage de ne laisser passer dans les eaux d'exosmose que des quantités de sucre insignifiantes. Nos sirops, débarassés de matières organiques, seront donc en état de subir une osmose parfaite.

Nous pouvons faire deux applications de cet ensemble de procédés :

1° Supposons une fabrique qui ne veuille employer ce procédé que pour traiter ses mélasses de premier jet et les recuire en grains, pour ne plus produire qu'un seul type de sucre, le blanc n° 3, on procédera ainsi :

La mélasse issue de premier jet sera traitée avec cinq fois son poids de betteraves; les sirops obtenus à 18° Baumé et ainsi débarrassés d'une grande partie de leurs matières organiques, subiront le traitement calco-carbonique qui enlèvera le glucose et les sels de chaux et produira une forte décoloration; puis, lorsque les sels minéraux se seront accumulés en quantités trop grandes, on les éliminera par l'osmose calcique à froid et on recuira en grains. La mélasse produite sera toujours repassée dans le travail, jusqu'à la fin de la fabrication, où il en restera un petit stock insignifiant.

2° Supposons qu'on veuille faire un procédé complet d'extraction du sucre; il ne faut pas oublier pour cela qu'un sirop de sucre pur agit sur la cossette de betteraves comme de la mélasse; il y a extraction d'un jus sucré beaucoup plus pur que celui qui proviendrait des mêmes betteraves râpées.

Nous nous servirons donc du petit stock de mélasses de la campagne précédente pour produire nos premiers sirops de sucre que nous repasserons dans le travail avec de nouvelles quantités de betteraves jusqu'à avoir un roulement suffisant pour le travail journalier, et, alors seulement, nous cuirons en grains; les mélasses égouts de nos premiers jets repasseront perpétuellement dans le travail.

Nous aurons ici l'avantage d'avoir une extraction du jus sucré plus complète que par la râpe, et des sirops plus purs produisant, du premier coup, une cristallisation plus abondante.

La défécation calco-carbonique se fera continuellement, mais on attendra pour faire l'osmose calcique que la proportion de sels minéraux accumulés devienne une gène pour la cuite en grains.

Les avantages du procédé ainsi décrit seraient donc les suivants :

1° Extraction du jus sucré beaucoup plus complète que par le râpage ;

2° Obtention de jus plus purs ; donc, cristallisations plus abondantes ;

3° Suppression de l'emploi du noir ;

4° Production unique de sucre blanc n° 3 ; donc, plus de perte de 5 kilogrammes de sucre par kilogramme de cendres livrées au raffinage et suppression du travail des bas produits ;

5° Suppression de la mélasse ;

6° Augmentation énorme de rendement, les causes de pertes de sucre dans l'extraction du jus et dans la production des mélasses étant annulées ou rendues presque insignifiantes.

7° Obtention d'une pulpe très-nutritive.

Parmi beaucoup d'essais m'ayant tous donné des résultats identiques, je prends l'exemple suivant :

Masse cuite de deuxième jet, traitée par cinq fois son poids de betteraves, et sirop obtenu analysé tel quel, sans aucune défécation ni autre traitement.

Colonne 1. — Jus après saturation, non filtré.
— 2. — Sirop sortant du triple effet.
— 3. — Masse de premier jet, cuite en grains.
— 4. — Égouts de premier jet, non cuits, après séparation du sucre blanc n° 3.
— 5. — Masse cuite de deuxième jet.
— 6. — Masse cuite de deuxième jet, précédente, bouillie avec cinq fois son poids de betteraves, sans aucune défécation.
— 7. — Sirop précédent, ramené par le calcul à la même composition en sucre que la masse du premier jet de la colonne n° 3, pour comparer les impuretés laissées par rapport au sucre.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Baumé | 3°.8 | 19°.2 | 48° | 43° | 48° | 30.4 | » |
| Balling | 7° | 32°.5 | 87°.5 | 76°.5 | 87.5 | 52.5 | » |
| Titre alcalin | 1°.2 | 3°.5 | 2° | 4° | 6° | 0 | 0 |
| Sucre | 6.21 | 26.97 | 73.73 | 57.55 | 60.249 | 44.14 | 73.73 |
| Glucose | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cendres | 0.5175 | 2.25 | *7.20* | 9.9 | 11.16 | 5.4 | *9.02* |
| Coefficient salin | 11.97 | 11.98 | 11.07 | 5.81 | 5.39 | 8.17 | 8.17 |
| Eau | » | » | 10.0 | 19.70 | 10.38 | 45.91 | 9.67 |
| Matières totales étrangères au sucre | » | » | *16.27* | 22.75 | 29.37 | 9.95 | 16.60 |
| Matières organiques seules, déduction faite des cendres | » | » | 9.07 | 12.85 | 18.21 | 4.55 | 7.58 |

Il est donc facile de voir par ce tableau d'analyses, et surtout en comparant les colonnes 3 et 7, que, par le traitement de la mélasse avec la betterave, nous avons reconstitué un sirop ne présentant pas plus d'impuretés totales étrangères au sucre que s'il provenait de la betterave seule ; la différence consiste seulement en ce que le sirop contient plus de matières salines, mais moins de matières organiques.

Le tableau suivant fera mieux ressortir la valeur de l'épuration produite ; on a employé pour 100 de masse cuite, 250 grammes de chacune des deux betteraves analysées.

Colonne 1. — Composition de 100 grammes de la masse cuite employée.
— 2. — Composition pour 100 d'une betterave........... } Les matières organiques sont dosées
— 3. — — — de la deuxième betterave.. } après défécation.
— 4. — Composition du sirop que l'on aurait obtenu par un simple mélange de 100 grammes de mélasse avec 500 grammes de jus de ces betteraves râpées, ramené par le calcul à 100 de sucre.
— 5. — Composition réelle du sirop obtenu, ramené par le calcul à 100 de sucre, pour la comparaison, le tout *sans défécation.*
— 6. — Impuretés enlevées

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Baumé | 48° | » | » | » | » | » |
| Balling | 87°.5 | 14° | 11° | » | » | » |
| Densimètre | » | 10.57 | 10.47 | » | » | » |
| Sucre | 60.249 | 11.33 | 8.73 | 100 | 100 | » |
| Glucose | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | » |
| Cendres | 11.16 | 0.81 | 0.81 | 13.77 | 12.23 | 1.54 |
| Coefficient salin | 5.39 | 13.9 | 10.77 | 7.2 | 8.17 | » |
| Matières organiques seules, déduction faite des cendres | 18.21 | 1.02 | 1.02 | 21.11 | 10.30 | 10.81 |

# VARIÉTÉS

## Remarques sur l'analyse des tissus mélangés soie et coton, laine et coton, etc.

Par M. J. Persoz.

Les méthodes suivies pour ce genre d'analyses varient un peu, suivant les laboratoires, moins cependant en ce qui a trait à l'emploi des réactifs, qu'en ce qui concerne les manipulations proprement dites. D'une manière générale, elles consistent à peser un échantillon du tissu à essayer, à le soumettre à l'action de bains bouillants aiguisés d'acide chlorhydrique, à le faire sécher et à le peser à nouveau, pour établir la proportion d'apprêt et de teinture; à détruire ensuite par une solution appropriée la laine ou la soie; enfin à peser, une fois sec, le résidu de coton laissé par le dissolvant.

Un des points délicats de l'expérience, indépendamment de l'hésitation que l'on peut avoir à employer des bains acides plus ou moins forts et à les renouveler, réside dans l'estimation du degré de dessiccation auquel il faut s'arrêter pour peser l'échantillon dans les diverses phases de son traitement.

Le mieux serait sans doute de le dessécher chaque fois à l'étuve à 110 degrés et de le peser dans cette étuve même disposée comme un appareil de conditionnement; mais, jusqu'à présent, on n'a pas les moyens d'opérer ainsi d'une façon pratique. Quant à effectuer l'essai sur un très-petit morceau de tissu desséché à l'étuve et pesé entre des verres de montre, c'est peut-être là encore s'exposer à des erreurs, vu le faible poids de la matière mise en expérience.

Je rappellerai en passant que, pour établir d'une manière équitable la proportion des fibres composantes, il faudrait ajouter au poids sec de chacune la quantité d'eau qu'elle contient normalement.

Dans la méthode qui paraît être la plus répandue, on commence par placer l'échantillon dans une salle peu sujette aux variations atmosphériques et on l'y abandonne un temps

suffisant pour que, le pesant avec soin à deux reprises, à un quart d'heure d'intervalle, par exemple, on n'observe plus aucun changement sensible dans l'équilibre de la balance. Le poids obtenu sert comme donnée première de l'analyse.

Après le traitement à l'acide, on met sécher l'échantillon dans la même salle, puis l'on prend son poids ; enfin, on opère de même pour le résidu de coton qu'a laissé le dissolvant (soude caustique ou chlorure de zinc, suivant les cas).

Bien que cette méthode fournisse des résultats en général satisfaisants, elle ne présente pas les garanties désirables. On admet, en effet, que, durant tout le cours des opérations, la pression barométrique, le degré de l'hygromètre et la température restent invariables. Or, il suffit qu'une seule de ces conditions se trouve modifiée aux époques où ont lieu les trois pesées indiquées, pour que les données de l'analyse ne soient plus tout à fait comparables, l'échantillon à son état primitif, puis déteint, enfin le résidu de coton, n'ayant pas été exposés au même degré d'humidité. Les différences provenant de ce chef peuvent être très-sensibles, s'il s'est produit de brusques change ments de temps.

La manière de procéder à laquelle je me suis arrêté et qui me semble offrir plus de sécurité, en même temps qu'elle permet d'opérer d'une façon plus rapide, est la suivante :

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'un tissu soie et coton.

On prélève sur ce tissu trois échantillons n$^{os}$ 1, 2, 3, de dimensions arbitraires, et on les pèse au même moment. Soient $a$, $b$, $c$, leurs poids respectifs.

On conserve l'échantillon 1 intact.

On déteint aussi bien que possible les n$^{os}$ 2 et 3 par des bains acides, puis on met à part le n$^{o}$ 2 pour le faire sécher, après l'avoir exprimé.

Enfin, on traite le n$^{o}$ 3, encore mouillé, par la soude caustique ou le chlorure de zinc, et on fait sécher à son tour à l'air libre le résidu de coton, à côté des n$^{os}$ 1 et 2.

Lorsqu'au bout de plusieurs heures, deux pesées d'essai concordantes indiquent que les fibres sont en équilibre hygrométrique avec l'air ambiant de la salle d'expérience, on prend les nouveaux poids $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, des échantillons 1 et 2, et du résidu de 3.

Les données $a$, $b$, $c$, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, servent à établir les résultats de l'analyse.

Si l'on connaissait les poids successifs de l'échantillon $c$, d'abord intact, puis déteint, enfin réduit au résidu de coton dans les mêmes conditions atmosphériques, on aurait tous les éléments voulus pour résoudre le problème. Or, il est facile de les calculer.

En effet, appelons $x$, $y$, $z$, ces poids supposés reconnus à la fin de l'expérience. On aura :

$$\left\{\begin{array}{lll} x = c \cdot \frac{\alpha}{a} & \ldots\ldots & \text{échantillon primitif.} \\ y = c \cdot \frac{\beta}{b} & \ldots\ldots & \text{échantillon déteint.} \\ z = \gamma & \ldots\ldots & \text{résidu de coton.} \end{array}\right.$$

d'où l'on déduira les proportions, pour 100, de *teinture et apprêt* TA et de *coton* C.

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{TA} = 100 \cdot \frac{\alpha . b - a . \beta}{\alpha . b} \\ \mathrm{C} = 100 \cdot \frac{a . \gamma}{\alpha . c} \end{array}\right.$$

Comme d'ordinaire, la proportion de soie S est établie par différence.

Cette manière d'opérer permet donc de tenir compte de la variation qui a pu se produire dans l'état hygrométrique de l'air durant l'intervalle de temps qui sépare la première pesée de la dernière. Si cette variation a été nulle, la balance donnera $\alpha = a$, et les expressions ci-dessus se réduiront à leur forme habituelle :

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{TA} = 100 \cdot \frac{b - \beta}{b} \\ \mathrm{C} = 100 \cdot \frac{\gamma}{c} \end{array}\right.$$

Si cette variation, sans être nulle, est peu importante, on pourra la négliger et simplifier encore le calcul. L'essentiel est qu'on aura les moyens de prévenir, le cas échéant, une erreur sérieuse si, par exemple, un temps pluvieux avait succédé à une grande sécheresse, ou inversement.

Voici une analyse faite d'après cette méthode sur un velours allemand :

Résultats des pesées.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $a$ = 1gr.740 | $\alpha$ = 1gr.756 | d'où : | TA = 7.0 |
| $b$ = 2gr.050 | $\beta$ = 1gr.924 | | C = 44.8 |
| $c$ = 2gr.550 | $\gamma$ = 1gr.152 | | S = 48.2 |
| | | | 100.0 |

En supposant $\alpha = a$, on aurait trouvé :

| | |
|---|---|
| TA = | 6.1 |
| C = | 45.2 |
| S = | 48.7 |
| | 100.0 |

Par ce système, on gagne un certain temps, puisqu'il n'est pas nécessaire de connaître le poids de l'échantillon $b$ déteint, pour procéder au traitement de l'échantillon $c$ par la soude caustique.

Afin que les résultats offrent plus de garantie, on opérera sur des morceaux de tissus un peu grands, d'un poids de 2 grammes environ. Une précaution que je ne saurais trop recommander est de border d'une bande de mousseline légère les échantillons qui doivent être soumis à des traitements. De cette façon, on ne risque pas de perdre les brins de coton ou de soie qui pourraient se détacher dans les bains, et, chose plus grave, se mélanger, en supposant qu'on effectue plusieurs analyses en même temps.

Il est même nécessaire, dans ce dernier cas, lorsque l'on prévoit que, sous l'influence du dissolvant, le tissu devra se résoudre en fils séparés, d'entourer à l'avance chaque échantillon d'une housse en mousseline cousue par-dessus.

---

## De l'altération dite spontanée de l'acide cyanhydrique.

I. — Gay-Lussac (1), en étudiant l'acide cyanhydrique, observa l'altération rapide qu'éprouve ce composé :

« En conservant cet acide dans des vases bien fermés, dit-il, même sans qu'il y ait contact de l'air, il se décompose quelquefois en moins d'une heure; souvent je l'ai gardé quinze jours sans altération; mais il est rare de le conserver un plus long espace de temps. »

Le produit solide noir qui résulte de cette transformation a été appelé azulmine par les chimistes, qui ont trouvé plus facile de lui donner un nom que de déterminer sa composition.

Il y a peu de temps, M. A Gautier, dans un travail (2) présenté à la Faculté des sciences de Paris, fit connaître que l'acide cyanhydrique parfaitement pur se conserve indéfiniment sans altération. Selon ce savant, les conditions qui provoquent la décomposition sont la présence de l'ammoniaque et de l'humidité. C'est pour ne s'être pas mis à l'abri de ces impuretés que Gay-Lussac et ses successeurs ont eu des produits qui ne se conservaient pas.

---

(1) Gay-Lussac. *Ann. de chimie*, t. XCV, p. 148.

(2) A. Gautier. *Des nitriles des acides gras*, thèses de la Faculté des sciences de Paris, et *Ann. de chimie et de physique*, 1869, t. XVII.

Déjà antérieurement, Millon avait reconnu (1) le rôle prépondérant que joue l'ammoniaque dans la transformation azulmique; mais, d'après ses expériences, la présence de l'eau n'était pas nécessaire. L'opinion de Millon a été confirmée par MM. Lescœur et Rigaut (2), qui ont démontré que : « de l'acide pur et anhydre conservé pendant plus d'un an sans altération, s'altérait très-rapidement et se solidifiait même en quelques jours, si on venait à l'additionner d'une trace de cyanure alcalin ».

Ces chimistes ont constaté que le cyanhydrate d'ammoniaque pouvait être remplacé par un cyanure alcalin quelconque, et que la rapidité de la transformation semblait proportionnelle à la quantité de cyanure ajoutée.

Ainsi donc, c'est la présence d'un alcali qui détermine l'altération de l'acide cyanhydrique; mais d'autres causes peuvent retarder ou rendre plus active cette altération. Elles ont, pour la plupart, été déjà signalées par Millon.

L'eau, l'alcool et les dissolvants neutres diminuent l'énergie de la réaction. On sait que l'acide cyanhydrique très-dilué se conserve le mieux. Cependant, de l'acide légèrement hydraté se transforme plus vite que lorsqu'il est parfaitement anhydre. Cela tient sans doute à ce que les cyanures alcalins sont insolubles dans l'acide cyanhydrique anhydre et, par suite, réagissent difficilement.

L'addition d'un acide ralentit et peut même enrayer totalement la transformation. Elle est, au contraire, activée par la chaleur et la lumière.

Il est facile, maintenant, de préciser les conditions où doit se mettre le pharmacien ou le chimiste pour conserver l'acide cyanhydrique.

Pour la préparation, on évitera d'employer le procédé de Gay-Lussac, modifié par Bussy et Buignet (procédé du Codex). L'introduction dans le mélange réagissant de chlorhydrate d'ammoniaque pour augmenter le rendement est une tentative malheureuse. Il se fait toujours un peu de cyanhydrate d'ammoniaque qui se mélange au produit et rend son altération certaine.

Il y a tout intérêt, au contraire, à employer le procédé de Gea Pessina. On sait qu'il consiste à décomposer le cyanure jaune par l'acide sulfurique étendu. L'acide cyanhydrique ainsi obtenu contient de l'eau; mais on peut, en le faisant passer en vapeurs sur du chlorure de calcium, le déshydrater complétement. Il importe de se servir de chlorure de calcium *neutre*. Enfin, une dernière précaution consiste à recevoir le produit dans des flacons bien propres et faits d'un verre ne contenant pas, comme il arrive souvent, un excès d'alcali. L'acide ainsi préparé sera parfaitement pur et se conservera indéfiniment, avantage qui sera apprécié des pharmaciens, qu'il dispense de titrages délicats et fastidieux.

II. — Tâchons maintenant de déterminer les produits dans lesquels se transforme l'acide cyanhydrique. C'est un point sur lequel les chimistes ne s'entendent guère. Rien de contradictoire, en effet, comme les formules données pour l'azulmine. C'est ainsi que Boulay représente ce corps par $C^{10}Az^4H^2$ (3) ; Johnston (4) par $C^6H^6Az^4O^4$ ; Delbruck (5) par $C^8H^2Az^4O^2$. Les uns ont eu un produit partiellement soluble dans l'eau; les autres n'ont pu le dissoudre. En un mot, il est facile de voir que ces auteurs se sont adressés à des azulmines de hasard et ont étudié des corps différents.

Ces faits ont été mis en lumière par M. A. Gautier, qui a pu retirer d'une azulmine quatre corps différents; mais cet habile chimiste n'a point insisté sur cette étude.

MM. Lescœur et Rigaut ont d'abord cherché à préparer cette substance facilement et en grande quantité. Ils y arrivent en additionnant de l'acide cyanhydrique d'un petit fragment de cyanure de potassium et l'abandonnant à lui-même. La transformation commence rapidement; elle est complète au bout de quelques jours. Mais ces chimistes ont rencontré

(1) Millon, 1861. *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 460.
(2) H. Lescœur et Rigaut. *Comptes-rendus Acad. des sciences*, 4 août 1879.
(3) Boulay. *Journal de pharmacie*, 2e série, t. XVI, p. 180.
(4) Johnston. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXII, p. 280.
(5) Delbruck. *Journal für prakt. Chemie*, t. XLI, p. 161.

dans cette préparation une difficulté singulière et dont il importe d'être averti, car elle pourrait devenir la cause d'accidents graves.

Pendant que s'opère la transformation, à une époque plus ou moins rapprochée du début, le flacon se brise tout à coup. Cet accident, qui se produit même en employant des récipients fort résistants, ne doit pas être attribué à un dégagement de gaz, comme on a pu s'en assurer directement. Il provient de l'augmentation de volume qu'éprouve le produit solide qui se concrète peu à peu au fond du flacon sous la forme d'une croûte résistante. C'est cette couche qui, continuant à se dilater après sa production, cause l'éclatement du récipient.

Quoi qu'il en soit, on peut préparer ainsi de grandes quantités d'azulmine et étudier cette substance.

On obtient ainsi une masse noire, ordinairement cristalline, dont on peut extraire, par la benzine bouillante ou l'éther, un composé en cristaux transparents, dont la composition centésimale est celle de l'acide cyanhydrique, et la formule $C^6Az^3H^3 = (CyH)^3$.

Ce serait donc l'hydrure de cyanogène solide correspondant à l'acide cyanurique et au chlorure de cyanogène solide.

Cette matière jouerait le rôle d'une base faible susceptible de se dissoudre dans les acides et de se combiner à eux. Abandonnée à l'air et à l'humidité, elle s'altère rapidement en donnant des produits bruns amorphes.

Cette matière cristalline ne forme jamais qu'une portion minime de la masse totale; il reste toujours en abondance un produit noir amorphe, insoluble dans tous les dissolvants, rappelant le paracyanogène par ses propriétés négatives. MM. Lescœur et Rigaut pensent qu'il y a, là encore, un ou plusieurs polymères $(CyH)^n$, de formules indéterminées, qu'ils n'ont pu séparer.

L'hydrure de cyanogène et, probablement, les polymères plus condensés s'altèrent sous l'influence de l'air et de l'eau. Ainsi, l'azulmine absorbe l'oxygène de l'air et s'échauffe quand on l'humecte. Alors prennent naissance des produits que l'on peut appeler secondaires et dont un certain nombre ont été étudiés par les auteurs.

L'un d'eux se rattache plus intimement au composé que nous venons de décrire ; il s'obtient en traitant par l'alcool chaud l'azulmine provenant d'acide cyanhydrique hydraté. Il aurait pour formule $(C^6Az^3H^3)\ H^2O^2$ et jouerait, par rapport à l'hydrure de cyanogène solide, le même rôle que l'hydrate d'oxyde d'ammonium hypothétique par rapport à l'ammoniaque. C'est dans cette même classe qu'il faut ranger les composés obtenus par Boulay, Johnston, Delbruck et Gautier, si tant est qu'ils aient une existence réelle.

En résumé, nous pouvons, d'après MM. Lescœur et Rigaut, envisager ainsi la transformation de l'acide cyanhydrique et la constitution si controversée de l'azulmine. Il y aurait d'abord, et essentiellement, un phénomène de polymérisation, formation des composés, tels que $(CyH)^3 \ldots (CyH)^n$.

Ceci est d'accord avec la tendance bien connue du cyanogène et de ses dérivés à former des polymères, tels que le paracyanogène, l'acide cyanurique, le chlorure de cyanogène solide, etc.

Ensuite, sous des influences diverses, ces composés primaires peuvent subir des décompositions variées et engendrer une série nombreuse de produits secondaires qui peuvent venir compliquer la composition de l'azulmine.

Ainsi que nos lecteurs peuvent le voir, la question est loin d'être épuisée; mais une demi-clarté s'est faite sur une question considérée par beaucoup comme l'une des plus obscures de la chimie.

## Notes sur l'essence de pétrole ou *benzoline*.

Par M. Alfred-H. Allen.

L'application des noms commerciaux *benzoline* et *benzine* à la portion la plus volatile du étrole a fait naître une grande confusion entre l'essence de pétrole et le naphte de coaltar, dont le constituant le plus caractéristique est l'hydrocarbure *benzène* ou *benzol*. Quoique se ressemblant généralement beaucoup, l'essence de pétrole et le naphte de coaltar présentent les différences caractéristiques suivantes. Tous les essais que nous donnons ont été soigneusement vérifiés par l'auteur sur des échantillons vérifiés d'essence de pétrole et de benzol de coaltar.

| Essence de pétrole, *benzoline* ou *benzine*. | Naphte de coaltar ou *benzol*. |
|---|---|
| 1. Consiste en *heptane* $C^7H^{16}$ et ses homologues. | 1. Consiste en benzène $C^6H^6$ et ses homologues. |
| 2. L'heptane contient 84.0 pour 100 de carbone. | 2. Le benzène contient 92.3 pour 100 de carbone. |
| 3. Commence à bouillir de 54 à 60 degrés centigrades. | 3. Commence à bouillir à environ 80 degrés centigrades. |
| 4. Son poids spécifique à la température de 15°.5 centigrades est d'environ 0.69 à 0.72. | 4. Son poids spécifique est d'environ 0.88. |
| 5. A l'odeur du pétrole. | 5. A l'odeur du coaltar. |
| 6. Dissout l'iode et forme une solution de couleur rouge framboise. | 6. Dissout l'iode et forme un liquide rouge pourpre de la nuance d'une solution aqueuse de permanganate de potassium. |
| 7. Ne dissout pas sensiblement le brai de coaltar et en est à peine coloré après un contact prolongé. | 7. Dissout complétement le brai de coaltar et forme une solution d'un bleu foncé. |
| 8. Lorsqu'on la secoue à froid avec un tiers de son volume de cristaux fondus d'acide phénique pur, ceux-ci restent non dissous et forment une couche inférieure séparée. | 8. Miscible avec l'acide phénique pur en toutes proportions. |
| 9. Exige, pour se dissoudre complétement à la température ordinaire, 2 volumes d'alcool absolu ou 4 à 5 volumes d'alcool méthylique du poids spécifique de 0.828. | 9. Miscible avec l'alcool absolu en toutes proportions. Forme un liquide homogène avec partie égale d'alcool méthylique pesant 0.828. |
| 10. Chauffée avec 4 parties d'acide nitrique du poids de 1.45, l'acide est coloré en brun, et l'essence un peu attaquée forme une couche supérieure. | 10. Complétement miscible avec 4 parties d'acide nitrique du poids de 1.45, avec élévation considérable de température et production de couleur brun foncé. (Une portion du nitrobenzène produit peut être séparée par refroidissement.) |

La majeure partie des essais ci-dessus n'ont aucune valeur lorsqu'on les applique à des mélanges de naphte de pétrole et coaltar; mais le n° 10 peut fournir des résultats quantitatifs, si le traitement par l'acide nitrique a été bien conduit dans un petit flacon muni d'un condenseur renversé, pour empêcher la perte des vapeurs.

Si, lorsque l'action vient de cesser, on verse le liquide dans un tube étroit gradué, l'épaisseur de la couche supérieure indique, avec une exactitude approximative, la quantité d'essence de pétrole présente.

Si la proportion de benzène est considérable, le nitrobenzène produit peut ne pas rester complétement dissous dans l'acide nitrique, auquel cas il monte et forme une couche d'un noir foncé au-dessous de la couche d'essence de pétrole. Le nitrobenzène et l'essence de pétrole se mélangent complétement en l'absence de l'acide nitrique; mais si on agite ces substances avec de l'acide nitrique concentré, le nitrobenzène se dissout et une partie peut monter et former une couche intermédiaire, comme on l'a dit plus haut. L'auteur a trouvé, par distillation fractionnée, que la proportion d'*heptane* $C^7H^{16}$, existant dans la benzoline commerciale, égalait probablement ou même surpassait celle de tout autre constituant.

## Nouveau procédé de préparation des éthers azoteux.

Par M. Armand Bertrand.

Les différents procédes de préparation des éthers azoteux consistent à faire réagir soit les vapeurs nitreuses, soit l'acide azotique sur un alcool. Thenard (1), Dumas et Boullay (2), Liébig (3), E. Kopp (4), Balard (5), Rieckher (6), etc., ont diversement modifiés ces méthodes.

Le procédé généralement appliqué consiste à faire réagir l'acide azotique sur un alcool. Dans ce cas, on obtient des produits divers, formés surtout d'azotite, d'azotate, d'aldéhyde, et d'autres substances peu étudiées. De plus, il est essentiel de n'opérer qu'avec de petites quantités de substances et des vases spacieux, car on a souvent des explosions.

La nouvelle méthode de préparation des éthers azoteux repose sur l'action de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'azotite de soude en présence d'un alcool; elle est surtout applicable à la préparation de l'azotite d'amyle employé en médecine. Lorsqu'on prépare cet azotite par l'acide azotique et l'alcool amylique, outre qu'on s'expose à des explosions violentes, on n'obtient qu'une petite quantité d'éther pur : un peu plus de la moitié de l'alcool amylique employé. On est obligé de fractionner, et tout ce qui passe au-dessus de 103 à 105 degrés constitue un résidu formé surtout d'alcool amylique et de nitrate d'amyle, composé sans usage, qu'il faudrait décomposer par la potasse alcoolique pour obtenir de l'alcool amylique destiné à une nouvelle préparation d'éther.

Si on mélange dans un ballon, communiquant avec un réfrigérant, de l'azotite de soude du commerce, de l'alcool amylique et de l'acide chlorhydrique ordinaire, on n'observe d'abord aucune réaction. Au bout de vingt minutes à une demi-heure, la masse s'échauffe, une ébullition se manifeste, et la chaleur de la réaction est suffisante pour faire distiller presque tout l'azotite d'amyle qui s'est formé, correspondant à la presque totalité de l'alcool amylique. On lave à l'eau le produit qui a passé dans le récipient, afin d'enlever l'acide chlorhydrique entraîné; une distillation donne alors de l'azotite d'amyle parfaitement pur.

On sait que, par la distillation, une faible partie d'azotite d'amyle se décompose en donnant des vapeurs nitreuses. Pour obtenir un éther neutre, il faut alors le saturer par un peu de lessive de potasse; on le lave à l'eau et on le dessèche sur du chlorure de calcium. Avec les alcools éthylique et méthylique, la réaction est moins vive, et il est nécessaire de chauffer légèrement.

## Sur les positions $\alpha$ et $\beta$ dans la naphtaline.

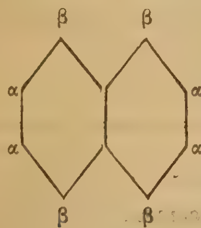
Par MM. F. Reverdin et E. Noelting

On connaît deux modifications isomériques de la plupart des dérivés monosubstitués de la naphtaline, et la formule généralement admise pour cet hydrocarbure permet d'expliquer ce fait d'une manière satisfaisante. On conçoit, en effet, d'après cette formule, qu'il n'est pas indifférent qu'un groupe substituant soit lié à un carbone voisin des deux atomes communs aux deux noyaux, ou qu'il le soit à un des quatre autres atomes.

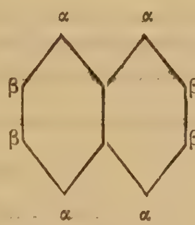
(1) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. I, p. 75 et 358.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVII, p. 15.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXX, p. 142.
(4) *Revue scientifique*, t. XXVII, p. 273.
(5) *Annales de chimie et de physique*, t. XII, p. 318.
(6) *Journal für praktische Chemie*, XIV, p. 1.

M. Merz (1) proposa de désigner les atomes d'hydrogène en question par les lettres α et β, et de distinguer de la même manière deux séries de dérivés isomères. Il ne fit, du reste, aucune hypothèse sur la position relative des atomes α et β.

Peu après, M. Wichelhaus (2), se basant sur l'analogie qui existe entre le phénol et l'α naphtol, admit que l'atome d'hydrogène substitué était dans ces deux composés lié de la même manière au carbone; la position α correspondait, par conséquent, aux quatre atomes les plus éloignés des deux atomes de carbone communs. Ces atomes présentaient, en effet, plus d'analogie avec ceux du benzol que les quatre autres. Plus tard, quand il fut démontré par MM. Liebermann et Dittler (3) que la naphtoquinone était un dérivé α-α et que, d'autre part, la position para (1.4) de la quinone ordinaire fut mise hors de doute, on dut changer ces dénominations ;



Ancienne formule.



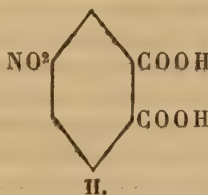
Nouvelle formule.

Cette preuve, cependant, n'est pas inattaquable, car Stenhouse et Groves (4) ont découvert une seconde naphtoquinone, la β naphtoquinone, renfermant également les deux atomes d'oxygène dans le même noyau. Il en résulte qu'il peut exister des quinones n'ayant pas les atomes d'oxygène dans la position para (1.4), en sorte que la constitution de la naphtoquinone ordinaire, ainsi que la position des atomes α et β, fut de nouveau mise en question.

En réunissant dans une notice (5) qui vient de paraître, tous les dérivés connus de la naphtaline en tenant compte de leur constitution, nous avons remarqué que des recherches récentes, faites dans un tout autre but, permettent de résoudre définitivement ce problème.

MM. Beilstein et Kurbatow (6) ont obtenu, par oxydation de la nitronaphhtaline, un dérivé α, l'acide nitrophtalique ordinaire, fusible à 212 degrés; or, d'après la théorie, il ne peut exister que deux acides nitrophtaliques isomères; tous deux ont été préparés :

I.

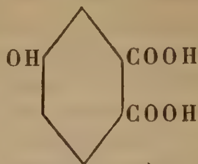


II.

L'un, connu depuis longtemps, fond à 212 degrés ; l'autre, découvert par M. O. Miller (7), fond à 165 degrés et correspond, d'après les recherches de ce savant, à l'acide oxyphtalique de Bæyer.

(1) Merz. *Zeitschrift fur Chemie*, N. F. 4, p. 399.
(2) Wichelhaus. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLII, p. 311.
(3) Liebermann et Dittler. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 228.
(4) Stenhouse et Groves. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXXXIX, p. 145.
(5) F. Reverdin et E. Noelting. *Uber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkœmmlinge. H. Georg's Verlag. Genf. Basel und Lyon*, 1880.
(6) Beilstein et Kurbatow. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 688.
(7) O. Miller. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1191.

D'autre part, M. Schall (1) a démontré, dans ses travaux sur les acides benzoldicarboniques hydroxylés, que l'acide oxyphtalique en question possède la formule :




L'acide nitrophtalique, fusible à 165 degrés, correspond donc à la formule II, et celui qui fond à 212 degrés, à la formule I. Ce dernier s'obtenant, comme il a été dit plus haut, au moyen de la nitronaphtaline, dérivé α, il en résulte que la position α est la plus voisine des deux atomes de carbone communs.

La Plaine (près Genève), janvier 1880.

---

## Quinirétine.

Par M. le Professeur Fluckiger.

Les solutions aqueuses de quinine se décomposent à la lumière solaire ; Geiger, il y a quarante ans, connaissait bien ce fait. Il semblerait que Pasteur (2) attribuait cette altération à une formation de quinicine et de cinchonicine, car, dans ses recherches sur ces deux substances, il fait la remarque suivante, à peu près en ces termes :

« J'ai reconnu, en effet, qu'en exposant au soleil, seulement durant quelques heures, un sel de quinine ou de cinchonine quelconque, en solution étendue ou concentrée, il s'altère à tel point que la liqueur prend une coloration rouge-brun extrêmement foncée. Cette altération est, d'ailleurs, de la même nature que celle qui s'effectue sous l'influence d'une température élevée. »

Il recommande aux fabricants de quinine de ne pas exposer leurs produits, ou même les écorces, à la lumière solaire directe.

Carles (3) a exposé au soleil, pendant le mois d'août, de l'écorce de *calisaya* pulvérisée, et il a trouvé qu'elle fournissait ensuite moins de quinine qu'auparavant. Broughton (4) également a signalé l'influence funeste de la lumière solaire directe sur les collections d'écorces des plantations du Gouvernement dans les Nilghiris.

Hesse (5), d'autre part, a dit que l'influence de la lumière était loin d'être aussi puissante et qu'elle ne favorisait pas très-puissamment la formation d'alcaloïdes amorphes. Il a exposé, pendant soixante-treize jours à la lumière solaire, une solution aqueuse contenant 3.72 pour 100 de quinine, sous forme de sulfate. A la fin, la liqueur contenait de la quinicine, à côté d'une substance rouge amorphe, ne possédant plus la propriété de neutraliser les acides. Hesse n'a pas trouvé de quinicine dans les écorces, comme on pourrait s'y attendre, en admettant que la lumière solaire agisse de la même façon sur les alcaloïdes contenus dans le tissu lui-même.

M. David Howard (6) a assuré que la quinicine se rencontre dans les eaux-mères de la fabrication de la quinine, et le docteur de Vrij (7) est d'avis que les écorces renferment, non-

(1) Schalt. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 816.
(2) *Comptes-rendus*, 1853, t. XXXVII, p. 114.
(3) *Journal de pharmacie*, 1870, t. XII, p. 161.
(4) Blue Book, *East India cinchona plantation*, 1870, 118, p. 241, 243.
(5) *Annalen der chemie und Pharmacie*, 1873, t. CLXVI, p. 275.
(6) *Pharmaceutical Journal*, 1871, t. I, p. 845 ; 1872, t. II, p. 765.
(7) *Pharmaceutical Journal*, 1874, t. IV, p. 589.

seulement de la quinicine et de la cinchonicine, mais encore un troisième alcaloïde, qui est amorphe.

L'influence de la lumière solaire sur les écorces et sur leurs bases est une question très-intéressante, comme le montrent les expériences auxquelles il vient d'être fait allusion. Ces expériences ne concernent pas les alcaloïdes, mais leurs sels. Quel rôle jouent les acides avec lesquels les alcaloïdes sont combinés? Les alcaloïdes eux-mêmes sont-ils altérés semblablement par la lumière solaire, ou bien leurs sels le sont-ils seuls?

Il m'a paru intéressant de soumettre la quinine à quelques essais, et j'ai été frappé de voir avec quelle rapidité et combien complétement elle s'altérait. 2,000 parties d'eau à 17° centigrades dissolvent un peu plus d'une partie de quinine, en formant une solution claire qui reste incolore et claire pendant quelque temps, pourvu qu'elle soit conservée, soit dans l'obscurité, soit à la lumière diffuse du jour, soit dans des fioles fermées ou ouvertes. Mais, par exposition à la lumière solaire, en juillet ou en août, pendant quelques heures, le liquide devient jaunâtre ou brunâtre, la coloration se développant uniformément dans toute la solution, au lieu de commencer à la surface. Peu à peu le liquide devient trouble et, au bout de quelques jours, il se précipite une matière brune, floconneuse, qui, desséchée, pèse à peu près autant que la quantité de quinine primitivement employée. La solution, qui reste brunâtre, conserve un goût amer rappelant celui de la quinine. Cet alcaloïde se trouve, dans la solution claire, en quantité si insignifiante, que le liquide brun ne se trouble que très-légèrement, par addition d'acide tannique ou d'iodure double de mercure et de potassium. Ces deux réactifs, on le sait, produisent des précipités dans une solution contenant même moins de 1 partie de quinine dans 2,300 parties d'eau, avant l'action de la lumière.

La transformation de la quinine en la substance floconneuse brune que, pour plus de brièveté, nous nommerons *quinirétine*, est due à la lumière solaire exclusivement. Si l'on fait bouillir de l'eau, pour la priver d'air autant que possible, puisqu'on la sature de quinine, la solution filtrée reste parfaitement incolore jusqu'à ce qu'elle soit exposée à la lumière solaire; elle commence alors à devenir jaunâtre. Il est vrai que, dans un tube scellé, à l'ombre, la solution de quinine aqueuse de quinine devient rouge, mais non pas brune, dès qu'on la chauffe à 170° centigrades; à 300 degrés, elle fournit un liquide d'un rouge intense. L'effet de la lumière solaire est le même si la solution de quinine est privée d'air par un courant d'hydrogène et que le tube soit immédiatement scellé; la solution, ainsi absolument privée d'oxygène, brunit à la lumière solaire.

La substance brune que j'appelle *quinirétine* doit donc avoir la même composition que la quinine; mais la quinine y est modifiée d'une façon extrêmement remarquable; cette substance n'est ni de la quinine, ni de la quinicine, et elle ne contient pas de trace de l'une ni de l'autre. La quinirétine est dépourvue de réaction alcaline; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, aussi bien que dans l'eau chaude ou dans l'eau froide; elle ne se ramollit que légèrement dans l'eau bouillante. Elle ne fond que beaucoup au-dessous du point de fusion de la quinine et en subissant une décomposition profonde.

La quinirétine est dissoute par les acides, mais elle est incapable de les neutraliser ou de se combiner avec eux. Elle est très-soluble dans l'acide chlorhydrique de densité 1.11; cette solution présente une couleur brune intense et peut être diluée avec de l'eau sans se troubler. Sa saveur, très-amère, rappelle celle de la quinine, mais elle est, en même temps, un peu aromatique. La solution chlorhydrique de quinirétine n'est pas précipitée par l'acide tannique, ce qui semblerait également prouver que ce corps n'est pas un alcaloïde. D'autre part, la solution est précipitée aussitôt qu'elle est neutralisée par l'ammoniaque; cependant, la quinirétine n'est pas dissoute par un excès d'ammoniaque, et, sous ce rapport aussi, elle diffère de la quinicine.

Il faut convenir que l'iodure double de mercure et de potassium (1.35 pour 100 de chlorure de mercure, 5 d'iodure de potassium, 100 d'eau) forme un abondant précipité dans la solution chlorhydrique de quinirétine, mais on peut en dire autant d'autres sels, par exemple du chlorure d'ammonium ou de sodium.

En chauffant modérément, pendant un jour ou deux, une petite quantité d'acide sulfurique dilué (densité 1.5) avec un grand excès de quinirétine, on produit toujours un liquide acide

d'une teinte jaunâtre, beaucoup moins coloré que la solution chlorhydrique. La solution sulfurique n'est pas fluorescente et elle est décolorée par l'eau de chlore. Par addition d'ammoniaque, la solution chlorhydrique prend une teinte gris-sombre ou forme un précipité verdâtre; ces réactions réussissent mieux, si la quinirétine est immédiatement dissoute dans l'eau de chlore (elle contient ordinairement une certaine quantité d'acide chlorhydrique) et qu'on ajoute de l'ammoniaque. Ces réactions sont analogues à celles de la quinine, de la quinicine, de la quinidine (conquinine); mais la quinirétine diffère de ces trois alcaloïdes en ce qu'elle ne forme pas cette matière goudronneuse rouge (essai de Grahe) qui apparaît quand on chauffe dans un tube de verre, soit des écorces contenant de la quinine ou les alcaloïdes alliés, soit certains sels de ces alcaloïdes.

La quinirétine diffère donc beaucoup, à maints égards, de la quinine, sa substance mère; mais la quiniritine, vu les conditions de sa formation, doit nécessairement, comme on l'a indiqué plus haut, partager la composition de la quinine. Je puis ajouter que je me suis borné à constater la présence de l'azote comme constituant de la quinirétine. L'action intense de la lumière solaire, spécialement en été, détermine une transformation de la quinine. L'altération n'est pas précisément plus favorisée par les acides; la solution aqueuse et aussi la solution alcoolique de quinine pure est plus rapidement transformée. La quinine sèche exige plus de temps. Les autres alcaloïdes du quinquina sont beaucoup moins affectés par la lumière solaire que la quinine, du moins en solution aqueuse. Cela tient, sans doute, à leur faible solubilité, la quinine étant beaucoup plus aisément dissoute par l'eau. Il est intéressant de voir combien peu l'acide quinique est altéré par la lumière solaire; une solution aqueuse, saturée ou diluée, de cet acide n'était qu'imperceptiblement affectée après un séjour d'été au soleil. Quant à la quinovine, j'ai noté l'absence absolue de toute coloration après un traitement semblable.

La solution aqueuse de morphine se colore très-peu à la lumière solaire, la solution de codéine, beaucoup; la solution de strychnine n'est guère altérée, celle de brucine devient brune. Il est évident que le degré de solubilité a une importance prédominante dans ces expériences, la codéine et la brucine étant beaucoup plus solubles que la morphine et la strychnine. D'autres expériences relatives à ces remarquables effets de la lumière solaire devraient être simultanément instituées, au moyen d'autres dissolvants que l'eau.

J'ai pensé que mes quelques observations méritaient d'être consignées, en ce qu'elles se rapportent à la quinine elle-même, d'autres chimistes ayant examiné ses sels. Il paraîtrait que l'absence d'acides empêche la formation de la quinicine.

(Traduit sur le texte anglais du journal *Pharmaceutical Journal and Transactions.*)

---

# PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

## Essai de l'albumine.

Le procédé suivant est recommandé par M. Cordillat pour juger de la valeur de l'albumine qui doit servir à l'impression des étoffes.

On délaye une certaine quantité de l'albumine à essayer dans quarante fois son poids d'eau.

Ce qui est nuisible dans l'albumine ce sont les particules insolubles fines qui, si l'on filtre par exemple sur un tamis, passent au travers en même temps que la couleur, et salissent les étoffes; les grumeaux coagulés plus volumineux sont au contraire beaucoup moins précaires.

Lorsque la solution s'est clarifiée par le repos, on en introduit une quantité déterminée dans une éprouvette, que l'on chauffe en la plongeant dans l'eau, dont la température est élevée graduellement jusqu'à l'ébullition.

Si l'on soumet à cet essai plusieurs sortes d'albumine, on voit que toutes n'arrivent pas à la coagulation; pour pouvoir les apprécier, il est nécessaire de répéter les expé-

riences avec une solution concentrée de 1 partie d'albumine sur 10 parties d'eau ; car il y a des albumines qui ne se coagulent que dans une solution de 1 partie sur tout au plus 15 parties d'eau.

Plus la température doit être élevée et la solution concentrée pour qu'une albumine se coagule, moins elle est bonne pour l'impression. C'est pourquoi il est essentiel de noter à quelle température la coagulation commence.

Pour M. Cordillat, l'albumine sanguine de Russie est la meilleure sous ce rapport. Quant à savoir si sa supériorité est due à son mode de préparation ou à la nature du sang dont elle provient, c'est ce qu'on ne saurait encore dire dans l'état actuel de la question.

IMPERMÉABILISATION DU CUIR.

On traite le cuir par une solution de colophane ou autre résine dans l'essence de térébentine (Brevet).

TRAITEMENT DU PAPIER ET DU PARCHEMIN.

A la masse, qui en dernier lieu sert au collage du papier, on ajoute un peu de bleu de Prusse. Toute tentative pour effacer de l'écriture sur ce papier y fait apparaître une coloration bleue indélébile (Brevet).

---

## Electrodes pour la lumière électrique.

Il s'agit de protéger les pointes de charbon, entre lesquelles jaillit l'arc voltaïque, d'une usure trop rapide. A cet effet on les recouvre d'une couche de matière réfractaire, ce qui peut s'effectuer de deux manières différentes. On revêt les pointes d'un bonnet d'adamante. Ou bien on mêle à l'électrode, pendant qu'on la prépare, un silicate de magnésium (asbeste ou stéatite). Dans les électrodes ainsi obtenues, il se consume d'abord un peu de charbon, mais la couche réfractaire les empêche de s'user davantage.

Dans certaines circonstances la couche protectrice pourrait agir comme un isolant, c'est pourquoi les charbons sont disposés un peu obliquement, afin qu'ils puissent frotter l'un contre l'autre quand ils sont rapprochés par le régularisateur.

Les cônes de charbon sont composés de la manière suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Charbon de cornue...... | 10 | parties. |
| Graphite.............. | 2 | — |
| Asbeste................ | 1 | — |
| ou Stéatite................ | $^1/_2$ | — |

---

## Nouvelle réaction de la papavérine.

La papavérine mise en contact avec de l'acide sulfurique concentré donne lieu à une coloration violette claire ; sous l'action de la chaleur cette couleur disparaît ou se change en un gris pâle. En procédant de la manière suivante, on obtient, d'après Tattersal, une réaction plus énergique. La substance à essayer est additionnée, dans une capsule à évaporation, de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution complète ; on chauffe en même temps. La coloration primitive devient alors plus intense, puis, si l'on continue à chauffer, elle devient rouge cerise, et finalement, lorsque des vapeurs d'acide sulfurique commencent à se produire, la couleur devient d'un violet bleu. Cette teinte est très-fixe. Après le refroidissement, on ajoute à la liqueur 10 centimètres cubes d'eau. Elle devient jaune orangé. On l'introduit dans une cornue, on ajoute une nouvelle quantité d'eau, et on rend le mélange fortement alcalin au moyen d'une solution de soude. La liqueur prend rapidement une teinte foncée et devient presque noire ; elle est rouge violet à la lumière réfléchie, et jaune paille à la lumière transmise.

La strychnine, la brucine, la morphine, la salicine, l'atropine, la narcéine, la digitaline,

la picrotoxine, la curarine, la colchicine et la cantharidine ne possèdent pas cette réaction. La codéine, additionnée d'acide sulfurique concentré, puis étendue d'eau et d'arséniate de soude, donne avec de l'alcali une couleur jaune orangé.

(*Chem. News.*, vol. XL, p. 126).

---

### Opium exempt de narcotine (1).

Le procédé consiste à traiter l'opium par des dissolvants appropriés, qui séparent la narcotine et les autres impuretés, sans diminuer la proportion de méconate de morphine, ou qui réduisent ce sel à la quantité nécessaire, s'il existe en excès.

L'opium turc, desséché et finement pulvérisé, est introduit dans un entonnoir; celui-ci est pourvu d'un double fond percé de trous; le fond supérieur est recouvert de flanelle; l'inférieur est muni d'un tube à robinet, servant à régler l'écoulement. La proportion entre les substances employées qui convient le mieux est celle de 3 litres de solution pour 2 kilogrammes d'opium.

On laisse agir le mélange pendant deux ou trois jours; puis on fait écouler le dissolvant et on en ajoute une nouvelle quantité correspondante à celle qu'on a soutirée. On répète cette opération à des intervalles de un ou deux jours, jusqu'à ce que la liqueur qui traverse le filtre ne renferme plus trace de narcotine ou autres matières étrangères.

Le dissolvant retenu mécaniquement par l'opium peut, après dessiccation, être récupéré par la distillation.

Le dissolvant est un mélange de 8 volumes de chloroforme et de 1 volume d'éther.

On peut employer aussi avec avantage les liquides suivants, soit melangés ensemble, soit séparément: éther, chloroforme, benzine, huiles minérales légères, sulfure de carbone, alcool éthylique, méthylique ou amylique, essence de térébenthine. On peut renforcer l'action de ces matières en les associant au gaz ammoniac.

L'opium turc, qui renferme peu d'acide libre, ne contiendra, à la suite du procédé précédent, que 1 pour 100 environ de narcotine en plus.

L'opium persan contient généralement plus d'acide libre, et il est plus difficile de l'obtenir à l'état pur. Cependant on peut en extraire et séparer la narcotine, en ajoutant, au mélange de l'opium et du dissolvant, du gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que la liqueur s'écoule avec une réaction alcaline.

Si, en présence du gaz ammoniac, l'eau est exclue, le méconate de morphine persiste dans l'opium, jusqu'à la fin, à l'état non décomposé. Si l'opium renferme de la morphine plus que la quantité nécessaire, celle-ci peut être réduite à la proportion convenable, en ajoutant de l'alcool éthylique ou méthylique.

---

### Recette pour conserver la viande, le sucre, le vin, les légumes, etc.

Pour le sucre et la confiserie, on prescrit pour 300 kilogrammes :

| | | |
|---|---|---|
| Tartrate de potasse................... | 40 | grammes. |
| Acide citrique.......................... | 30 | — |
| Alun....................................... | 20 | — |
| Tannin.................................... | 10 | — |
| Acide salicylique..................... | 15 | — |

Les recettes pour les autres substances diffèrent peu de la précédente. — Brevet anglais de Ch. Perrot.

---

### Point de fusion des corps gras.

Lorsque les corps gras et les acides correspondants se refroidissent après avoir été fondus, leur point de fusion s'abaisse. Ce fait a été constaté par M. E. Buri, qui communique

(1) Procédé breveté de Joseph W. Swan, à Newcastle. Brevet allem. 6241 du 21 mai 1878.

cette observation dans son étude sur les suifs japonais. Ainsi de la cire japonaise fondait à 52 degrés; après la fusion, si on la refroidit brusquement et qu'on la réchauffe de nouveau, elle entre en fusion dès que sa température atteint 42 degrés, et ce n'est qu'au bout d'un temps assez long qu'elle reprend son point de fusion primitif.

Les acides gras changeaient également dans le même sens, lorsqu'ils étaient traités comme on vient de le dire. Si, au contraire, leur refroidissement s'opère lentement, ce qui a lieu, par exemple, quand ils ont été fondus avec beaucoup d'eau, pour être purifiés par le lavage, et qu'ils se sont solidifiés sur ce liquide, ils possèdent immédiatement leur véritable point de fusion. Les acides cristallisés dans l'alcool montrent aussi, après dessiccation à la température ordinaire, leur point de fusion exact.

En conséquence pour déterminer les températures de fusion, on n'introduisait pas dans le tube capillaire l'acide fondu, mais cristallisé dans l'esprit de vin ou bien en fragments à angles vifs, qui avaient été lentement refroidis sur l'eau. Précipités dans une solution alcoolique par l'acétate d'ammoniaque, puis débarrassés de l'alcool (pour éviter la formation d'éther acétique), et isolés de nouveau par l'acide chlorhydrique étendu, les acides n'avaient point de point de fusion bien précis. Leur ramollissement et leur liquéfaction étaient séparés l'un de l'autre par plus de 10 degrés.

Dans ce cas, on reconnut toujours qu'on était en présence d'un mélange.

(*Arch. Pharm.*).

---

## Bons effets de la combinaison des alcaloïdes du quinquina avec la morphine.

Dans la fièvre intermittente, le docteur Lewis (de Tennessee) a notéque les malades qui avaient pris de la morphine avec de la quinine guérissaient plus rapidement que ceux qui n'avaient pas pris d'opium, et qu'une dose de 50 centigrammes de quinine avec 2 centigrammes de morphine jugulait un accès de fièvre intermittente plus sûrement que 1 gramme de quinine seule. Il rapporte ainsi 461 cas de fièvre palustre; 317 furent traités par la morphine et la quinine et la moyenne d'accès consécutifs fut de 1 $^{12}/_{317}$. Les 114 autres prirent de la quinine sans morphine et la moyenne des accès survenus après le traitement fut de 3 $^{13}/_{144}$; ce qui démontre jusqu'à l'évidence la supériorité de la première méthode sur la seconde.

M. Skillern rapporte même un cas dans lequel l'accès fut arrêté par la morphine seule.

Puis il cite quatre observations de sa pratique et résume ses opinions dans les conclusions suivantes :

1° Par la combinaison des alcaloïdes du quinquina avec la morphine on obtient de meilleurs effets thérapeutiques ; les accès sont arrêtés avec plus de sûreté et la guérison plus rapide et plus complète ;

2° Il ne faut que la moitié de la quantité de quinine ou de quinquina employée ordinairement ;

3° Ce traitement soulage toutes les sensations douloureuses qui peuvent s'associer aux affections périodiques ;

4° On n'observe pas certains effets désagréables sur le cerveau, tels que céphalalgie, tintements d'oreille, etc.;

5° La morphine permet à l'estomac de supporter le quinine plus facilement ;

6° On peut donner la quinine ou la cinchonine à doses considérables et répétées sans produire le quinisme, lorsqu'elles sont combinées à la morphine.

(*Philad. Med. Times*, 28 septembre, 1878, p. 606).

---

**Carbonisation de la laine.**

On emploie aujourd'hui ce moyen pour distinguer la laine des nombreux succédanés avec lesquels elle est si souvent falsifiée (fibres végétales diverses : lin, coton, paille, bardane). La laine que l'on veut carboniser est imprégnée préalablement d'une solution acide ou saline (chlorure d'aluminium, de magnésium) qui, en présence de la chaleur possède un pouvoir déshydratant considérable, et qui, en outre, a la propriété de n'altérer ni la laine ni sa couleur. La laine ainsi imprégnée est séchée et, après dessiccation complète, chauffée dans un appareil à une température déterminée pendant plusieurs heures. Le sel ou l'acide par lesquels la laine a été traitée décomposent les matières végétales, en s'emparant de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau et mettant le carbone en liberté. On laisse refroidir et on bat fortement la masse pour en séparer les matières carbonisées. On neutralise ensuite la laine par un bain de carbonate de soude, ou en lavant avec de l'argile, suivant qu'elle avait été imbibée par un acide ou par un sel. (*Wollen Gew.*)

---

## PUBLICATIONS NOUVELLES

**LA MARINE à l'Exposition universelle de 1878**; ouvrage publié par ordre de M. le Ministre de la marine. — 2 beaux volumes grand in-8°, avec 102 figures dans le texte et deux atlas in-plano contenant 161 planches. — Prix : 80 francs. — Chez Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, Paris.

A chacune des Expositions universelles, de grandes études ont été entreprises pour décrire et apprécier, dans un travail d'ensemble, les produits les plus remarquables, pour enregistrer les transformations accomplies entre chacune de ces grandes étapes du progrès dans les diverses branches de l'industrie et des arts; mais ces études générales, émanant des jurys, ne donnent le plus souvent qu'une appréciation sommaire et ne peuvent, par suite de l'extension qu'elles prennent, accompagner les descriptions de dessins pourtant indispensables.

Le ministère de la marine a voulu, pour sa part, remédier au défaut que nous venons de signaler, en faisant publier les rapports préparés par une Commission spéciale chargée, sous la présidence de M. l'amiral Jauréguiberry, depuis ministre de la marine, de rechercher et d'étudier, dans l'Exposition de 1878, tout ce qui serait de nature à intéresser la mariné.

Ce n'est donc pas un compte-rendu en quelque sorte universel de l'Exposition, ce n'est pas davantage une simple description des modèles de navires et de leur armement, description qui, dans ce cas, aurait été restreinte à un cadre beaucoup trop étroit. Le programme que la Commission s'est tracé comprend le matériel naval et les moyens de le produire.

Le matériel naval à lui seul embrasse un champ très-vaste : non-seulement la marine construit ses navires, leurs machines, leurs canons, les mille détails de leur matériel, mais encore elle nourrit, elle habille, elle instruit leurs équipages, et partout elle doit rechercher les moindres perfectionnements, elle doit marcher en tête du progrès.

Mais ce n'est pas tout : les arsenaux de la marine, ses usines, emploient les matières premières les plus diverses, nécessitent un outillagé très-varié . la Commission s'est trouvée ainsi amenée à étudier l'ensemble de l'Exposition et à publier des documents utiles pour tous les industriels ; elle l'a fait avec une compétence toute spéciale, dont il est facile de se rendre compte, en parcourant la liste des hommes éminents qui la composent.

Après avoir décrit dans les cinq premières parties de l'ouvrage le matériel naval proprement dit (navires, — matériel nécessaire pour l'installation des navires, — matériel d'artillerie, — machines à vapeur marines, — instruments de navigation), elle a passé en revue les matières premières et l'outillage des chantiers et ateliers.

Dans le chapitre relatif aux matières premières, nous citerons les travaux se rapportant aux expositions de bois, de cordages, de toiles à voiles et surtout les études nouvelles sur la fabrication des métaux : fer, fonte, acier.

Dans l'examen de l'outillage, nous signalerons les descriptions des machines et des chaudières à vapeur fixes, des machines-outils à bois ou à métaux, de l'outillage des forges et de la corderie, des engins de levage, etc.

Des résumés généraux exposent, pour chacune des branches principales de cette étude, l'ensemble des progrès réalisés depuis 1867 jusqu'en 1878.

161 grandes planches, un nombre considérable de figures dans le texte, complètent ce remarquable ouvrage, qui donne l'étude la plus détaillée de l'Exposition au point de vue, non-seulement de l'industrie maritime, mais encore des nombreuses industries que celle-ci touche par bien des côtés.

Voici les parties que contiennent ces deux volumes, avec les noms des auteurs qui ont traité chaque partie :

Tome premier. — *1re partie.* — Types de navires et constructions navales; par MM. Mariette, Dislère et Valin.

*2e partie.* — Installations des navires et matériel d'armement; par MM. de Jonquières, Duperré, Dislère, Valin, de Langsdorff, Kœnig, Guillaume.

Tome second. — *3e partie.* — Machines marines; par MM. Guède et Guillaume.

*4e partie.* — Artillerie et défenses sous-marines; par MM. de Jonquières, Virgile et de Poyon-Bellisle.

*5e partie.* — Hydrographie et instruments de navigation; par M. Ploix.

*6e partie.* — Matières premières; par MM. Virgile, Marielle et Dislère.

*7e partie.* — Outillage des chantiers et ateliers; par MM. Guide, Dislère, Valin et Guillaume.

*8e partie.* — Objets divers; par MM. Dislère, de Langsdorff et Kœnig.

---

## Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés.

Par MM. Reverdin et F. Noelting. — In-4°, Génève, 1880.

Le grand nombre de combinaisons organiques que l'on découvre chaque année fait qu'il est aujourd'hui très-difficile, presqu'impossible même d'écrire un traité complet de chimie organique. Ce manque d'ouvrages détaillées ajoute à la difficulté soit de l'étude, soit des travaux de laboratoire; les chimistes ont en effet beaucoup de peine à se tenir au courant de toutes les recherches, surtout lorsqu'il s'agit de substances aromatiques. Il est donc très-désirable que les différentes parties de la chimie soient traitées séparément d'une manière complète et approfondie. Nous ne pouvons donc que féliciter, au nom des chimistes, MM. Reverdin et Nœlting, de leur dernière publication : *Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkœmmlinge.*

La publication de cet ouvrage, qui est une monographie de la naphtaline et de ses dérivés, a lieu dans un moment très-favorable. On a cherché longtemps en vain à utiliser en grand la naphtaline; c'est ces derniers temps qu'elle a pris une importance considérable pour l'industrie des couleurs artificielles. Depuis quelques années déjà, la fabrication de l'éosine consomme une certaine quantité de cet hydrocarbure; il sert à préparer l'acide phtalique, lequel entre dans la constitution de cette matière colorante. Mais c'est surtout le développement de l'industrie des couleurs azoïques qui a donné ces derniers temps une grande extension à la fabrication de la naphtaline. Les oranges et la roccelline (le rouge solide) de Poirier, à Paris, de la Badische Anilin-et-Soda-Eabrik, à Ludwigshafen, ainsi que les ponceaux de Meister, Lucius et Brüning. à Hœchst. sont des dérivés de la naphtaline.

La brochure de MM. Reverdin et Nœlting profitera donc non-seulement aux chimistes qui s'occupent de recherches scientifiques, mais aussi à ceux qui travaillent dans les fabriques. On s'expliquera facilement, vu le grand nombre de laboratoires qui existent en Allemagne, pourquoi les auteurs ont publié leur ouvrage en Allemand.

La première partie de la monographie est consacrée à une introduction théorique, dans laquelle les auteurs traitent de la constitution de la naphtaline et de ses dérivés. Cette partie montre que MM. Reverdin et Nœlting ne se sont pas bornés à rassembler les faits connus, mais qu'ils ont su tirer de leurs études des conclusions scientifiques. A l'aide des recherches publiées l'année dernière, ils ont déterminé d'une manière rigoureuse la constitution des deux séries de combinaisons isomères qui dérivent de la naphtaline par substitution d'un des atomes d'hydrogène.

La seconde partie de l'ouvrage renferme des tableaux qui donnent les noms et les formules de tous les dérivés connus de la naphtaline. Ce qui donne à ces tableaux une valeur réelle, c'est que les auteurs y ont ajouté la liste complète des Mémoires dans lesquels ces différents corps sont décrits. Nous sommes convaincus que ces listes de littérature rendront l'ouvrage de MM. Reverdin et Nœlting indispensable à tous les chimistes qui s'occupent de chimie organique. GRÆBE.

(*Archives des scienees physiques et naturelles.*)

---

**Traité complet, théorique et pratique, de la fabrication de la BIÈRE et du MALT**, contenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans les divers pays; par MM. JULES CARTUYVELS, professeur à la Faculté des sciences de l'Université de Louvain, etc., et CHARLES STAMMER, docteur ès sciences chimiques, etc.

Ouvrage orné de nombreuses gravures dans le texte. — A Paris, à la librairie polytechnique de J. BAUDRY, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, et à Bruxelles, chez DECQ et DUHENT, libraires, rue de la Madeleine, n° 9.

---

LIBRAIRIE ASSELIN ET COMP., PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

**Traité d'orthophonie.** Voix nouvelle, bégaiement, vices de parole, sons esthétiques, physiognomonie; par M. E. COLOMBAT (de l'Isère), professeur d'orthophonie à l'Institut national des sourds-muets, etc., etc. — 1 vol. in-8°, de 576 pages.

**Le café, la bière et le tabac.** — Étude physiologique et chimique; par M. C. HUSSON (de Toul). — 1 vol. cartonné in-12, de 206 pages, avec 19 illustrations.

---

## LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

*La Nature*, anglaise, du 6 février dernier, vient de faire paraître dans sa collection scientifique des savants illustres la biographie de M. J.-B. Dumas, le savant chimiste, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences.

Cette biographie a un intérêt tout particulier pour les chimistes, en cela surtout qu'elle est écrite par A.-W. Hofmann, si capable d'apprécier les travaux et découvertes de notre compatriote.

Ayant reçu des rédacteurs et de l'éditeur de *la Nature* l'autorisation de reproduire cette biographie, nous la commencerons dans notre prochain numéro. Dr Q.

---

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

4662 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

460e Livraison. AVRIL Année 1880

## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1880.

## SOMMAIRE

# LES SAVANTS ILLUSTRES

(Extrait du journal anglais *Nature*, 6 février 1880.)

# JEAN-BAPTISTE-ANDRÉ DUMAS

## PAR M. A.-W. HOFMANN

Traduction de M. CHARLES BAYE.

« Qui vero utraque re excelleret, ut et doctrinæ studiis et regenda civitate princeps esset, quis facile præter hunc inveniri potest? » CICÉRON.

Ce qui distingue surtout le siècle où nous vivons, c'est l'étendue des domaines scientifiques explorés ; ce sont spécialement les recherches pratiquées dans les sciences dites *naturelles*, selon la signification la plus large. Partout de hardis pionniers frayent des voies nouvelles ; jamais, à beaucoup près, ils ne furent aussi nombreux. Mais, pendant que la science élargit son horizon, l'individu voit le cercle de son activité se rétrécir. Maint investigateur contemporain ne se fait remarquer que dans une seule région de la science, souvent même c'est dans une seule zone de cette région qu'il concentre ses efforts ; des découvertes faites dans d'autres zones, il ne se préoccupe pas, évitant même d'en prendre connaissance. Le souci des faits nouveaux, étrangers à ses études spéciales, ne pourrait-il pas l'empêcher de s'absorber exclusivement dans ces dernières ?

Nous sommes loin de refuser notre reconnaissance et notre sympathie à ceux qui travaillent pour l'avancement de la science dans ces étroites limites, prescrites par les circonstances ou tracées par eux-mêmes ; c'est, au contraire, à ces hommes sachant restreindre leurs travaux que nous attribuons le merveilleux développement de la science moderne. Cependant, nous regardons avec un intérêt incomparablement plus grand ceux qui, ayant atteint les cimes les plus variées et les plus hautes de la science, peuvent embrasser du regard tout le champ des recherches humaines. Et lorsqu'un homme, parvenu à une position aussi élevée dans la science, a montré un profond intérêt pour les affaires publiques de son pays ; lorsqu''il n'a pas dédaigné de descendre dans l'arène de la vie journalière ; qu'il a voué, au service de ses concitoyens, son temps et ses forces, le trésor de ses connaissances et toutes les facultés de son jugement mûri par une longue expérience, il est assuré de notre admiration sans bornes ; et nous suivons le cours de sa vie, ainsi que celui de ses travaux, avec un vif intérêt, non-seulement en raison du plaisir que nous trouvons aux conquêtes qu'il a faites au profit du genre humain, mais aussi parce qu'un coup d'œil jeté sur les obstacles qu'il a surmontés dans sa carrière nous donne le courage nécessaire pour persévérer, pour continuer notre route avec plus d'ardeur, à quelque distance que nous restions en arrière et quelle que soit notre lenteur à suivre les traces de notre grand précurseur.

Tel Dumas, le célèbre chimiste.

Tout jeune homme, il commençait par étudier la pharmacie et participait, dès son ap-

prentissage, à des recherches physiologiques qui sont regardées comme des modèles d'observation exacte et profonde. Mais bientôt, renonçant à ces travaux, il s'adonnait à la chimie, qui lui doit l'établissement d'une série de vérités fondamentales; il l'enrichissait d'admirables méthodes de recherche adoptées aujourd'hui dans tous les laboratoires; il la faisait progresser dans les voies où sont encore engagés les chimistes de ce jour. Pendant plus de trente ans, il a été le principal représentant de cette science dans les grandes écoles de Paris. Cette position scientifique éminente ne l'a pas empêché d'exercer une puissante influence sur les affaires publiques de son pays. Il a été sucessivement député à l'Assemblée législative, ministre de l'agriculture, sénateur, président du Conseil municipal de Paris, président de la Commission des Monnaies. De bonne heure, il a été membre de l'Académie des sciences, et plus tard, par une rare coïncidence, membre aussi de l'Académie française. Aujourd'hui même, au seuil de sa quatre-vingtième année, en pleine possession de ses forces et conservant encore presque toute la verdeur de la jeunesse, il remplit les fonctions de secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences. Identifié, dans ces diverses positions, avec les progrès de la science dans son pays natal pendant plus d'un demi-siècle, Dumas s'est livré à un labeur si actif et si varié que peu d'hommes de science encore vivants peuvent se vanter d'en avoir fait autant.

Jean-Baptiste-André Dumas est né à Alais, dans le département du Gard, le 14 juillet 1800. Son père descendait d'une ancienne famille qui, à la révocation de l'Édit de Nantes, s'était séparée en deux fractions. Les protestants avaient émigré, tandis que la partie catholique, à laquelle il appartenait, était restée en France. C'était un homme accompli, aimant la littérature et les arts. Il avait un grand talent de dessinateur, et même il pratiquait la peinture avec beaucoup de succès. Un séjour de plusieurs années à Paris l'avait mis en rapport avec une grande partie de la société de son temps. Plus tard, il s'était retiré dans sa ville natale, où il exerçait les fonctions de secrétaire de la mairie. La petite ville d'Alais était presque inconnue au commencement de ce siècle. Elle n'avait pas plus de quelques milliers d'habitants.

Néanmoins, le jeune Dumas y trouva toutes les ressources nécessaires à l'expansion de sa vive intelligence et au développement de son heureuse constitution physique.

Un collége qui ne manquait pas alors d'élèves répondit aux exigences de la première éducation de l'enfant, l'initiant à l'étude du latin, si conforme aux traditions classiques de la contrée. En effet, il serait difficile d'imaginer un pays plus apte que la province dans laquelle Alais est situé à faire naître et entretenir le goût de l'antiquité romaine, de son histoire et de son langage. On sait que le midi de la France était une conquête chérie des Romains. Des monuments nombreux de la longue occupation du pays subsistent encore; mais il y a peu d'endroits, même dans cette région, où se puissent montrer des ruines plus nombreuses et plus belles que dans le pays environnant la ville natale de Dumas. En effet, le jeune écolier n'avait qu'à effectuer un pèlerinage, sur une distance relativement courte, pour contempler une des ruines les plus imposantes de l'antiquité, le noble pont du Gard, avec ses trois étages d'arches majestueuses qui, jadis, conduisaient à travers la vallée les eaux des sources de l'Airon. Ceux qui ont vu le célèbre aqueduc n'oublieront jamais les lignes magnifiques de cette grande construction dont la majesté solitaire domine la morne vallée. Non loin d'Alais se trouvent les villes de Nîmes et d'Arles, la Nemausus et l'Arelate des anciens. La première, avec son splendide amphithéâtre et son temple corinthien (la célèbre *Maison carrée*), dans un rare état de conservation; la seconde, fière d'une arène glorieuse et des ruines d'un théâtre romain.

Les chemins de fer qui, depuis, ont rapproché ces villes d'Alais, n'existaient pas, il est vrai, au commencement du siècle. Cependant, elles n'étaient pas assez éloignées pour être inaccessibles à l'ardent jouvenceau pendant ses courses de vacances.

Ces circonstances ne pouvaient que provoquer à l'étude du passé l'esprit du jeune Dumas; mais d'autres influences, non moins puissantes, le rappelaient continuellement au présent. En effet, la ville d'Alais, par sa situation unique, lui fournissait des occasions

d'observer la nature et les procédés que l'on emploie pour en adapter les produits à l'usage de l'homme, ce qui n'offrait pas moins d'attraits à notre futur académicien. Dans ses discours et dans ses écrits, il remémore souvent avec reconnaissance ces impressions variées de sa première jeunesse.

On savait, au commencement du siècle, que des gisements de charbon existaient aux alentours; quelques houillères étaient même exploitées, bien que le mauvais état des routes ne permît pas de transporter le charbon bien loin. Le commerce de ce produit, tel qu'il se pratiquait dans cette partie du sud de la France, était donc loin d'offrir une activité comparable à celle qu'il présente aujourd'hui. Cependant, la possession du charbon, cette source de puissance, avait déjà fait surgir de nombreuses industries locales. Aux portes mêmes d'Alais, des verreries montraient aux curieux les diverses phases que traverse la fabrication du verre. Dans le voisinage se trouvaient des briqueteries, des tuileries et des poteries; il était donc facile de se familiariser avec le travail de l'argile et avec les autres opérations de l'art céramique. Plus près encore de la ville, de grandes quantités de chaux étaient produites dans des fours, où l'on calcinait le calcaire arraché par la mine aux carrières, tandis que les fabricants de sulfate de fer venaient s'approvisionner plus haut, aux mines pyriteuses du Gardon. Non loin de la ville étaient exploitées des mines d'antimoine sulfuré, fournissant une matière qui était fondue et coulée en pots, destinés au marché d'Alais. En plusieurs endroits, des mines de plomb argentifère étaient en activité. Les minerais de fer abondaient, n'attendant que la main entreprenante du fondeur. L'or, enfin, se trouvait dans le lit du Gardon et de la Cèze. Les pluies d'orage le détachaient du flanc des montagnes; les remous l'arrêtaient. Procédé naturel de lixiviation, utilisé probablement de toute antiquité. Les chercheurs d'or venaient, après la pluie, fouiller avec ardeur certaines places qui leur étaient désignées.

Placé aux confins des Cévennes, le territoire d'Alais fournit tous les produits variés des pays méridionaux. Au bas de la ville, vers la plaine, inondée à l'automne, et au printemps par la rivière, que gonflent des pluies diluviennes ou les eaux des montagnes, à la fonte des neiges, on voit de vertes prairies célébrées par Florian et de riches pâturages rivalisant de croissance luxuriante avec ceux des régions septentrionales; les pentes des collines sont couvertes de vignes, de mûriers, de pins et d'oliviers; au flanc des montagnes se dressent noyers et châtaigniers.

Des scènes de récolte variées et pittoresques se succèdent de mois en mois, dans ce charmant pays. L'élevage du ver à soie et le dévidage des cocons, la fenaison, la moisson, la vendange, la cueillette et le pressurage des olives, le gaulage des noix. l'abattage et le séchage des châtaignes, excitent tour à tour la curiosité, invitent à l'observation. La variété de la végétation d'un pays qui touche à la Provence, s'étend jusqu'à la Méditerranée, et constitue comme l'*avant-garde* des monts de la Lozère, à couronne de neige, permet de comparer, en quelques courtes excursions, une flore purement méridionale, avec la flore du littoral maritime, et celle des hauteurs alpines. Aussi, n'est-il pas étonnant qu'un ami de Linnée, l'abbé de Sauvages, sans avoir jamais quitté ce petit coin de terre, ait trouvé le moyen de prendre une place éminente parmi les botanistes de son temps.

Il serait difficile d'imaginer un complément plus heureux d'éducation classique, que les leçons qui se présentent à chaque pas dans ce délicieux pays. Et ces leçons n'étaient pas perdues pour le jeune Dumas, qui, à quatorze ans, avait ajouté à ses rares acquisitions en littérature classique une connaissance rudimentaire des diverses sciences naturelles.

Décidé à entrer dans la marine, il se serait présenté de suite aux examens, s'il n'avait été empêché par l'insuffisance de ses études mathématiques; il ne possédait que les éléments de ces sciences, dont l'enseignement était, au collége, restreint à fort peu de chose.

Heureusement, toutefois, un jeune homme, qui venait de quitter l'École polytechnique, vint se fixer à Alais, et ainsi le jeune Dumas fut mis à même de combler cette lacune de sa première éducation.

Pendant qu'il se préparait ainsi à ses examens de la marine, les événements de 1814-1815 et les troubles qui, dans ces tristes jours, firent couler le sang des citoyens du Gard, obligèrent sa famille à lui choisir une carrière exigeant moins de sacrifices.

Dumas commença son apprentissage chez un pharmacien d'Alais. Cette position lui permit de commencer ses études pratiques, mais elle ne lui offrit pas beaucoup d'occasions de faire des progrès dans la science. En outre, les divisions politiques et religieuses qui troublaient le pays, et les scènes sanglantes dont il était le théâtre inspirèrent à Dumas un violent désir de quitter sa ville natale. Ce sentiment ne fit qu'augmenter d'intensité. Les angoisses du jeune homme étaient visibles. Les parents, émus, cédèrent à ses vœux.

Bientôt après, au printemps de 1817, Dumas se rendait, à pied, d'Alais à Genève. Souvent, conversant avec des amis, il a rappelé les impressions pénibles que ce premier voyage a laissées dans son esprit. Tout le long du chemin, les traces des longues guerres du premier Empire. Par surcroît, des pluies continuelles avaient dévasté le pays et détruit les récoltes. La famine, avec toutes ses horreurs. L'auteur de ces lignes a suivi dernièrement cette route. Quel contraste! Quels changements depuis longtemps accomplis! Des maisons bien bâties, des paysans heureux. Rien ne rappelait cette population hâve, émaciée, à peine abritée sous les restes de ses chaumières, ni cette misère universelle, sinistre aspect qui affligeaient Dumas, il y a plus d'un demi-siècle.

A Genève, Dumas trouva tout ce qu'il lui fallait pour élargir ses idées, pour stimuler son émulation et pour le préparer ainsi à sa carrière future. Il y avait des cours de botanique, par M. de Candolle; de physique, par M. Pictet, et de chimie, par M. Gaspard de la Rive. Dumas, en outre, était préposé à la surintendance d'un laboratoire assez vaste appartenant à la pharmacie de M. Le Royer, laboratoire qui avait servi autrefois pour les cours de chimie appliquée de M. Tingry.

Les étudiants en pharmacie, qui se réunissaient fréquemment pour des excursions botaniques pendant l'été, émirent l'idée de réunions d'hiver pour des études scientifiques. Voyant que Dumas avait un laboratoire à sa disposition, ils lui suggérèrent de leur faire un cours de chimie expérimentale. Ce fut là son début dans la carrière du professorat. La tâche était loin d'être aisée, car le laboratoire, quoique bien approvisionné pour toutes les opérations pharmaceutiques et même pour quelques expériences chimiques de l'ancienne école, ne possédait aucun des modestes appareils qu'un professeur exigeait même à cette époque. La privation la plus sensible était celle de tous les instruments nécessaires pour préparer et recueillir les gaz. Mais les moyens de combler ces lacunes furent rapidement improvisés. Des verres de lampe, que des verres de montre, fixés au moyen de la cire, fermaient à un bout, firent l'office d'éprouvettes. Une vieille seringue de bronze se transforma en machine pneumatique, et des tubes barométriques, courbés à la lampe, complétèrent l'assortiment. Le laboratoire se perfectionna peu à peu. L'ambition du jeune professeur augmenta et il désira une balance de précision. Ce vœu fut aussi satisfait : avec l'aide de quelques ouvriers horlogers, il construisit un instrument qui lui permit de commencer ses recherches analytiques.

Cependant, la bienvenue amicale qu'il avait reçue, à son arrivée à Genève, à la recommandation de son parent, M. Bérard, ancien associé de Chaptal, commença à porter ses fruits. Bérard l'avait adressé à Théodore de Saussure et à de Candolle, et chacun d'eux, dans sa spécialité, commença à lui porter un vif et durable intérêt; ils encouragèrent ses études et l'aidèrent dans la réalisation de ses projets. Ce fut très-probablement à l'instigation de ses nouveaux amis que Dumas, revenant à ses anciennes prédilections navales, commença sérieusement à penser à un voyage d'exploration dans une lointaine partie du monde et à s'y préparer. Une monographie des Gentianées, qu'il écrivit surtout pour se familiariser avec le langage et les idées de la science botanique, fut le résultat de ces aspirations.

Mais telle ne devait pas être sa mission. Le grand traité de Biot, ouvrage qui, pendant un demi-siècle, devait rester le modèle des traités de physique, venait de paraître, et Dumas avait trouvé, surtout dans le premier volume, nombre de sujets attirant son attention sur l'art d'expérimenter, de faire des observations, de consulter la nature et de découvrir les lois de ses phénomènes. Les *Annales de chimie* lui offraient, en outre, de splendides modèles, dans les mémoires de Berzélius, Davy, Gay-Lussac et Thénard. En même

temps, il étudiait avec un zèle infatigable les ouvrages de Lavoisier et la *Statique chimique* de Berthollet.

Il fut ainsi conduit à agir de son propre fond et à faire deux petites découvertes. Si aucune d'elles ne fut un grand succès, elles servirent, en tout cas, à mettre le jeune homme en relation d'amitié avec un des hommes qui dirigeaient la science à Genève. L'auteur de cette esquisse a entendu de la bouche de M. Dumas lui-même le singulier destin de ces premières découvertes. Analysant divers sulfates et d'autres sels du commerce, il avait observé que l'eau qu'ils contenaient s'y trouvait en équivalents définis. Il n'avait vu ce fait indiqué nulle part, et, en conséquence, il s'était donné beaucoup de peine pour établir la vérité de ses observations. Lorsque la recherche fut terminée, il alla, un matin, trouver M. de la Rive, et lui soumit timidement le manuscrit renfermant les résultats de ses recherches. Tout en le parcourant, M. de la Rive ne pouvait cacher sa surprise. Parvenu à la fin, il dit au jeune étudiant :

— « C'est vous, mon enfant, qui avez fait ces expériences?

— « Certainement.

— « Et vous avez mis beaucoup de temps à les exécuter?

— « Naturellement.

— « Alors, je dois vous dire que vous avez eu la bonne fortune de vous rencontrer avec Berzélius. Il vous avait précédé sur le même champ de recherches, mais il est plus âgé que vous ; aussi ne devez-vous pas lui garder rancune. »

Dumas, fort embarrassé, ne trouvait rien à répondre. C'était, en effet, sa première entrevue avec M. de la Rive, dont il avait suivi les cours, mais auquel il n'avait jamais parlé. Toutefois, sa perplexité ne devait pas durer longtemps. M. de la Rive, avec sa rondeur affable, mit un terme à ses réflexions en lui prenant le bras et lui disant :

— « Venez déjeuner avec moi. »

Bientôt, la conversation était devenue animée et gaie. La connaissance était faite. Dumas se concilia, à ce déjeuner, la bienveillance de son professeur, bienveillance qui ne se démentit jamais. De la Rive la manifesta, surtout quand, un peu plus tard, il permit à Dumas de prendre part à des expériences instituées pour vérifier, commenter, amplifier les idées d'Ampère, et développer les lois sur lesquelles elles étaient fondées.

Mais ne perdons pas de vue la seconde découverte du jeune philosophe. Il pensa que, connaissant le poids atomique et la densité d'un solide ou d'un liquide, on devait arriver facilement à trouver le volume de l'atome solide ou liquide. Il fut ainsi conduit à déterminer avec une grande exactitude la densité d'un grand nombre de substances simples et composées, de la pureté desquelles on pouvait être sûr. Ayant opéré pendant quelque temps, il écrivit sur ce sujet un mémoire qui, en temps opportun, fut présenté à M. de la Rive. Mais ce physicien, bien qu'admettant la nouveauté du point de vue auquel la question était traitée, n'encouragea pas son jeune ami à poursuivre cette ligne de recherches. Dumas était presque découragé quand il quitta son patron.

« La première fois, » lui dit-il, « mes expériences étaient bonnes, mais elles n'étaient pas nouvelles ; aujourd'hui, elles sont nouvelles, mais elles ne paraissent pas bonnes. C'est à recommencer. »

Cette recherche, continuée ultérieurement avec le fils de Le Royer, fut néanmoins communiquée à la Société physique de Genève et publiée plus tard dans le *Journal de physique* de Paris, bien que cruellement défigurée par de nombreuses erreurs typographiques. Ce qui reste de ce travail, c'est la méthode actuellement usitée, sauf de légères additions, pour prendre la densité des corps solides. C'est surtout le principe sur lequel sont basées toutes les recherches ultérieures relatives aux volumes atomiques et aux volumes équivalents des corps. On sait que, vingt ans plus tard, le sujet fut repris par Hermann Kopp, dont les remarquables résultats ont rendu un grand service à la philosophie chimique.

Dumas avait alors dix-huit ans. C'est vers cette époque qu'il eut la bonne fortune de se rendre utile à un des principaux médecins de la ville, circonstance qui ne contribua pas

médiocrement à le faire avantageusement connaître dans les cercles où il avait vécu jusqu'alors. Un matin, le docteur Coindet vint, en toute hâte, chez Le Royer :

— « Vous vous occupez de chimie, » dit-il à Dumas?

— « Un peu, » répondit Dumas.

— « Alors, vous pouvez me dire si l'iode excite dans les éponges, et spécialement s'il se trouve dans les éponges carbonisées?

— « J'examinerai la question. »

Ayant, quelques jours plus tard, reçu une réponse affirmative, le docteur Coindet n'hésita pas plus longtemps à regarder l'iode comme un spécifique contre le goître. Dumas fut alors prié de porter son attention sur ce sujet et de signaler les préparations au moyen desquelles l'iode pouvait être convenablement administré. Il suggéra la teinture d'iode, l'iodure de potassium et l'iodure de potassium ioduré. Peu de temps après, ces nouveaux remèdes étaient mentionnés dans un journal allemand publié à Zurich; c'est à cette occasion que le nom de Dumas se rencontre pour la première fois dans la presse scientifique. Le même journal donnait les formules proposées pour ces remèdes, ainsi que le mode de préparation. Inutile de faire observer qu'à cette époque, si peu de temps après la découverte de l'iode par Courtois, l'iode se trouvait bien dans le commerce, mais qu'aucun iodure n'y était connu. La découverte du docteur Coindet fit grande sensation dans le monde, et les préparations d'iode procurèrent longtemps bénéfices et célébrité à la pharmacie Le Royer.

Ce fut à cette époque que le docteur J.-L. Prévost, après une absence de plusieurs années, retourna à Genève. Il avait résidé longtemps à Édimbourg et à Dublin, s'adonnant à de vastes études dans les diverses branches de la médecine. Il s'était plus particulièrement occupé de l'examen des effets physiologiques de la digitale, et il désirait naturellement obtenir le principe actif de la plante, exempt de toutes les matières étrangères qui l'accompagnent. Il invita Dumas à se joindre à lui dans cette recherche. Le problème à résoudre consistait à éliminer successivement tout ce qui paraissait inerte, de manière à concentrer le principe actif qui resterait finalement à l'état de pureté. Les propriétés chimiques de ce principe étant inconnues, le seul moyen d'apprécier la concentration était d'observer l'effet de la substance concentrée sur les animaux. Ce procédé lent et incommode ne conduisit à aucun résultat : la digitaline, on le sait, ne fut isolée que beaucoup plus tard. Mais ces travaux, bien que stériles, donnèrent lieu à une collaboration grandement fructueuse.

En étudiant ensemble la physiologie de Richerand, ouvrage qui avait alors une grande réputation, et les mémoires de Magendie, qui commençaient à attirer de plus en plus l'attention, les deux amis se demandèrent si la physiologie ne devait pas être réédifiée sur des bases plus larges? A quoi l'analyse du sang pouvait-elle servir, si l'on ne tenait pas compte des corpuscules qui se trouvent dans ce liquide? A quoi l'analyse du lait, si l'on perdait de vue l'analyse des globules de beurre? De même, pouvait-on espérer plus que les notions les plus imparfaites, pour ne pas dire les plus grossières, à vouloir analyser le liquide séminal, sans examiner spécialement la nature des spermatozoïdes? Négliger les éléments figurés des solides et des liquides constituant l'économie animale, éléments qui sont évidemment essentiels à leur caractère et à leurs fonctions, n'était-ce pas agir, relativement à l'organisation, comme si l'on prétendait se faire une idée d'un tableau en le réduisant en poussière et en déterminant la quantité de carbone, de fer, de plomb, de cuivre, etc., présents dans l'huile ou les couleurs que le peintre avait employés?

Évidemment, il fallait reprendre à l'origine l'étude des matériaux de l'organisme, en appelant le microscope de l'anatomiste et la balance du chimiste à s'assister et à se contrôler réciproquement. Les fonctions elles-mêmes n'étaient-elles pas encore plongées dans l'obscurité? Qu'était-ce que le mécanisme de la respiration? Où était le siége de la production de la chaleur animale? Comment expliquer la digestion? Comment les organes sécréteurs accomplissaient-ils leurs fonctions? Qu'était-ce que le phénomène de la fé-

condation? Où en trouver le principe et comment en poursuivre expérimentalement la marche et les progrès? Rien de surprenant que ces questions, agitées chaque jour par deux esprits jeunes et ardents, conduisissent à un plan de recherches n'embrassant ni plus ni moins que le domaine entier de la physiologie.

Il semblait assez naturel de commencer par l'étude du sang. Définir les corpuscules, les mesurer et comparer entre eux ceux des divers animaux : tel fut l'objet d'une première recherche. Il fallait trouver un procédé exact pour mesurer les corpuscules avec facilité et certitude, élaborer un nouveau procédé pour l'analyse physiologique et chimique du sang. Le premier mémoire est publié dans la *Bibliothèque universelle de Genève*; dans le titre, Dumas figure toujours comme élève en pharmacie. Les résultats auxquels étaient arrivés les deux jeunes investigateurs ont suffi longtemps aux besoins de la science, et si notre connaissance du sang a été considérablement augmentée par nombre d'investigateurs qui sont venus à la suite, et parmi lesquels on peut citer Andral et Gavarret, Johannes Muller, Magnus, L. Meyer, Brücke, Ludwig, A. Schmidt, Claude Bernard, Stokes et plusieurs autres, on retrouve invariablement, comme base de leurs recherches, les expériences de Prévost et Dumas.

C'est à peu près vers cette époque que la mort de la princesse Charlotte excita, dans toute l'Europe, un vif sentiment de douleur. Le problème pathologique présenté par ce triste événement conduisit les deux expérimentateurs à reprendre l'étude de la transfusion du sang. Ils pensaient que l'art médical avait manqué d'initiative en présence de la calamité qui menaçait la maison royale d'Angleterre; qu'une transfusion de sang aurait dû être tentée, et que, peut-être, elle aurait sauvé une existence jeune et pleine d'espérances. Des expériences nombreuses et variées, entreprises par eux, prouvèrent à nouveau la possibilité de sauver l'existence d'un animal réduit à l'extrémité par hémorrhagie prolongée; elles démontrèrent que la vie, près de s'éteindre, pouvait, pour ainsi dire, être rallumée par la transfusion du sang d'un autre animal de la même espèce. Mais, si le sang était fourni par un animal d'une autre espèce, la mort suivait immédiatement. Les surprenants résultats observés dans le premier cas ne se terminèrent même que rarement par un rétablissement définitif; la transfusion du sang devait donc, selon les conclusions de Prévost et Dumas, être considérée comme une opération extrêmement dangereuse, aussi longtemps que la nature du sang ne serait qu'imparfaitement connue, et ne devait être appliquée à l'homme que dans des cas désespérés. On sait qu'aujourd'hui encore, les opinions des hommes de l'art sur la transfusion du sang sont divisées.

Un autre résultat important, acquis par les expériences de Prévost et Dumas, était la démonstration de la présence de l'urée dans le sang des animaux dont les reins avaient été enlevés.

De ces expériences, Prévost et Dumas, auxquels l'imperfection des méthodes analytiques de l'époque ne permettait pas de reconnaître la présence de l'urée dans le sang normal, conclurent légitimement que ces organes ne produisent pas l'urée, mais ne font que la séparer et l'éliminer du sang. Il convient d'insister sur ce point. Si je me bornais à dire que les deux collaborateurs avaient découvert l'urée dans le sang d'animaux néphrotomisés, nous énoncerions un fait, mais nous n'expliquerions pas la manière dont opéraient Prévost et Dumas. Est-ce une fonction des organes de sécrétion que d'engendrer les produits qu'ils séparent du sang ou de la lymphe, ou bien ces organes n'ont-ils qu'à éliminer les produits déjà formés par une action générale affectant la vitalité de tout le système? Pour répondre à cette question, il était nécessaire d'enlever l'organe sécréteur, de prolonger pendant quelques jours la vie de l'animal et de pouvoir reconnaître dans le sang, par des réactions indiscutables, la présence des éléments caractéristiques du liquide sécrété. Il était possible, par exemple, d'extirper les mamelles d'une femelle en pleine lactation, mais comment constater avec certitude, dans le sang, la présence des éléments du lait? L'enlèvement du foie n'était pas praticable. L'extirpation des reins, d'autre part, offrait toute chance de succès. On pouvait espérer qu'en opérant avec soin, l'animal vivrait pendant quelques jours. Si l'urée non éliminée continuait à être produite

dans le système, les propriétés caractéristiques de ce corps devaient en révéler la présence dans le sang. C'est ainsi que le problème fut posé, et c'est ainsi qu'il fut résolu.

Les expériences de Prévost et Dumas ont été répétées par les observateurs les plus distingués, par Gmelin et Tiedemann, entre autres, ainsi que par Mitscherlich. Aussi, les conclusions auxquelles elles ont conduit sont-elles généralement adoptées par les physiologistes. Toutefois, nous ne devons pas oublier de dire que, dans ces dernières années, quelques voix discordantes se sont fait entendre. Nous faisons allusion aux expériences de Zalesky, selon lequel l'urée serait engendrée par les reins; Zalesky, du moins, croit l'avoir démontré. Ces expériences, cependant, n'ont pas invariablement réussi entre les mains d'autres observateurs; des preuves nouvelles devront donc être fournies avant que cette opinion puisse être adoptée. Supposons qu'elle vienne à être confirmée; on pourra toujours estimer que la séparation de l'urée produite dans le sang et dans les tissus est la principale fonction des reins, tout en n'étant pas la seule, ainsi que Prévost et Dumas l'avaient conclu de leurs expériences sur le sang des animaux, après extirpation de ces organes.

Peut-être ne sera-t-il pas sans intérêt de rappeler au lecteur qu'à ces jours, déjà loin de nous, la vivisection n'était pas reconnue, ainsi qu'elle l'est aujourd'hui, comme une nécessité du progrès scientifique, et que, parmi toutes les villes de l'Europe continentale, Genève était assurément celle qui offrait le moins de facilités d'exécution et le moins de chance d'échapper à la réprobation publique. Que de précautions infinies les deux amis eurent à prendre pour échapper au blâme des bons citoyens de Genève! Le commandant de la garde leur avait permis d'employer une des casemates des fortifications à laquelle on arrivait par la promenade du Bel-Air. A deux ou trois heures du matin, ils descendaient dans ce quartier désert de la ville, pourvus des instruments nécessaires et d'une lanterne, grâce à laquelle on aurait dit une patrouille, de sorte que, même quand ils étaient vus, ils n'arrêtaient pas l'attention. Les plaintes de l'animal se perdaient dans l'épaisseur des murailles. L'opération une fois accomplie et l'appareil appliqué à la blessure, les expérimentateurs n'éprouvaient plus de difficulté à rapporter la pauvre créature chez eux, sans avoir dérangé personne.

D'autres problèmes attiraient leur attention. Quel était le secret de la fécondation? Quelle part dans ce phénomène devait être attribuée au mâle et quelle part à la femelle? Leurs longues et patientes études sur la génération, principalementchez les batraciens, peuvent être regardées comme une continuation des recherches de Spallanzani; elles leur permirent de démontrer que, dans les organes générateurs de tous les mâles, il y a des spermatozoïdes différant de forme et de dimensions, mais présentant tous la rapidité de mouvement bien connue. Rien de semblable ne put être observé sur les femelles. Le liquide séminal, privé de spermatozoïdes, n'avait plus de pouvoir fécondant. Ainsi il était prouvé, pour la première fois, que les éléments figurés exercent une influence prépondérante sur un des phénomènes physiologiques les plus obscurs et remplissent le rôle d'agents excitateurs chargés de transmettre l'énergie vitale. L'œuf soumis à l'influence des spermatozoïdes fut fécondé et présenta bientôt les phénomènes de la segmentation, qui est considérée aujourd'hui comme indiquant d'une façon sûre et générale la première phase du développement de l'embryon, mais qui, fait assez étrange, n'avait guère été étudiée jusqu'à cette époque. La segmentation, il est vrai, n'avait pas échappé aux observations de Swammerdam et de Spallanzani, qui l'observèrent, le premier, dans l'œuf de grenouille; le second, dans l'œuf de crapaud; mais qui, tous deux, ne surent pas en apprécier le véritable caractère, de sorte que les physiologistes modernes sont unanimes à reconnaître Prévost et Dumas comme ayant découvert le phénomène de la segmentation dans l'œuf des batraciens. A la même époque (en 1824), ces investigateurs observèrent qu'à une certaine phase de la fécondation, il s'échappe de l'ovaire des mammifères une vésicule limpide, presque microscopique, qui entre dans la trompe de Fallope et se dirige vers l'utérus, où elle est imprégnée par les spermatozoïdes du mâle, se fixe, augmente de volume, se développe et devient le fétus. Prévost et Dumas

doivent être regardés comme les précurseurs de C.-E. Baer, dont les recherches classiques sur la genèse de l'œuf, chez les mammifères et chez la femme, furent publiées en 1827.

Prévost et Dumas, au cours de leurs recherches sur la fécondation, eurent à examiner les travaux de Spallanzani. Ils furent frappés de l'inestimable valeur des résultats obtenus par l'observateur italien et de l'étonnante sagacité qu'il avait déployée pour concevoir et exécuter ses délicates expériences. Ils furent d'avis que Spallanzani, évidemment en avance sur son siècle, n'avait pas été suffisamment apprécié par ses contemporains. En réalité, Dumas n'a jamais cessé de regarder Spallanzani comme le promoteur de la physiologie expérimentale.

La digestion artificielle et la fécondation ont été observées par Spallanzani avec une exactitude également démontrée, selon Prévost et Dumas. Les jeunes expérimentateurs avaient pris la peine de répéter toutes les expériences que Spallanzani avait faites pour recueillir le suc gastrique et accuser le pouvoir dissolvant de ce liquide sur les aliments solides et spécialement sur la viande.

Il ne faut pas oublier qu'à cette époque, déjà très-loin de nous, très-peu de personnes pouvaient se persuader que les faits physiologiques révélés par l'observation des animaux étaient applicables aussi à la physiologie de l'homme. C'est avec difficulté que nous nous plaçons aujourd'hui au point de vue généralement adopté par les médecins d'alors, se refusant obstinément à croire qu'une vérité établie pour des grenouilles et pour des cochons d'inde était probablement une vérité valable aussi pour l'homme. Prévost et Dumas, au contraire, pensaient avec Spallanzani que l'anatomie et la physiologie comparées offraient des ressources inattendues pour la solution du problème de la vie, en permettant de chercher à la résoudre, là où il se présentait sous sa forme la plus simple. Ils étaient aussi d'avis que,si l'homme se distingue des animaux par l'âme, son corps, ressemblant au leur, obéit aux mêmes lois.

Prévost et Dumas publiaient, en même temps que leurs travaux sur le sang et sur la fécondation, les résultats de plusieurs autres investigations qui ne se rattachaient pas immédiatement aux principaux sujets de leurs études. Aucune tâche ne paraissait trop ardue, aucune question trop difficile pour leur esprit laborieux, pour leur passion de recherches. L'œuf et les organes sécréteurs des grenouilles attirèrent successivement leur attention. Ils étudièrent aussi les phénomènes accompagnant la contraction de la fibre musculaire. Pour examiner la distribution des nerfs moteurs dans les muscles striés, ils avaient très-heureusement choisi les muscles les plus transparents de l'abdomen de la grenouille, et ils étaient ainsi en mesure de suivre les dernières ramifications des nerfs, sans disséquer le muscle. Ayant établi, pensaient-ils, le fait que les nerfs ne se terminaient pas, mais formaient une sorte de boucle dont ils croyaient les deux branches en connexion avec le cerveau, et ayant observé, en outre, que, pendant la contraction, les fibres primaires du muscle se courbaient en zig-zag, Prévost et Dumas furent conduits à une interprétation très-ingénieuse du phénomène, explication fondée sur la découverte alors récente d'Ampère relative à la loi d'action entre deux courants électriques qui s'attirent quand ils sont parallèles et se dirigent dans le même sens. Ils suggérèrent que l'on pouvait supposer de tels courants électriques circulant dans les fibres musculaires; l'attraction mutuelle des deux moitiés de la boucle aurait été suffisante pour rendre compte de la contraction musculaire. Cette hypothèse, quelque séduisante qu'elle parût, examinée avec les connaissances de cette époque, n'a pas résisté à l'épreuve du temps. La conception de l'identité du principe nerveux et de l'électricité, très-répandue alors, a depuis longtemps été entièrement abandonnée. On a cru généralement pendant près d'un quart de siècle, avec Prévost et Dumas, que les nerfs moteurs se terminaient comme des ganses et que les fibres musculaires primaires se pliaient en zig-zag pendant la contraction. Mais les moyens d'observation perfectionnés dont dispose la physiologie moderne ont graduellement jeté une nouvelle lumière sur ce sujet, qui, surtout depuis les remarquables découvertes de Rudolph Wagner, d'une part, de Richard Owen et de Edouard Weber, d'autre part, a pris un aspect tout différent.

Enfin, les idées émises par Prévost et Dumas, relativement au traitement des calculs de

la vessie par l'électricité, ne doivent pas être passées sous silence. Leurs expériences ont montré que le courant d'une batterie puissante est capable de détruire et de dissoudre les calculs phosphatiques de la vessie, sans que la membrane muqueuse de cette dernière soit matériellement affectée. Bien qu'à une époque ultérieure, ces recherches aient été continuées et matériellement élargies par feu le docteur Bence Jones, l'auteur de cette esquisse n'a pas appris que le traitement indiqué par ces remarquables résultats ait été appliqué avec succès en chirurgie.

Des recherches sur la physique animale, embrassant une si grande variété de sujets, ne pouvaient avoir été entreprises et exécutées sans une profonde connaissance de l'anatomie comparée et des méthodes de la physique et de la chimie.

Il est à peine besoin de dire que, dans cette heureuse collaboration, les opérations anatomiques étaient exécutées par Prévost, tandis que les expériences impliquant l'usage des appareils de physique et de chimie étaient la part de Dumas.

La nature délicate de ces expériences l'amena souvent à modifier des instruments existants ou à en imaginer de nouveaux, de sorte que ces premiers travaux physiologiques de Genève lui fournirent d'amples occasions de développer et de cultiver les facultés inventives qu'il devait exercer avec un si brillant succès dans ses recherches ultérieures.

Les travaux en collaboration avec Prévost n'empêchaient pas Dumas de s'engager simultanément dans des recherches indépendantes. Biot, dans le premier volume de son célèbre traité de physique, a donné de nombreux exemples de la manière de représenter les phénomènes continus, tels que la dilatation des liquides, au moyen de formules d'interpolation qui peuvent être aisément remplacées par des courbes. Biot a choisi, comme exemples, les expériences de Deluc, sur la dilatation des huiles fixes et des huiles volatiles ; mais ces expériences avaient été faites avec les huiles fournies par le commerce, c'est-à-dire avec des mélanges dont l'examen ne devait probablement pas conduire à reconnaître une loi. Elles montraient que la dilatation était un phénomène continu, rien de plus.

Dumas conçut l'idée de reprendre cette recherche avec des substances pures, bien définies. Il espérait que l'étude de plusieurs composés analogues de composition et, par conséquent, comparables les uns avec les autres conduirait à des résultats intéressants. La classe de corps choisis pour ces expériences était celle des éthers composés. Nombre d'opérations préliminaires étaient exigées pour cette recherche. Il était nécessaire de constater par l'analyse la pureté de la substance sur laquelle on se proposait d'opérer; les dilatomètres à employer devaient être exactement gradués. De grands obstacles, il est vrai, furent rencontrés dès l'origine. Il n'était pas aisé de se procurer les matériaux nécessaires pour commencer les expériences. Les seuls éthers faciles à préparer alors étaient ceux des acides nitrique, acétique, benzoïque et oxalique, car l'éther de l'acide chlorhydrique, également connu à cette époque, appartenait indubitablement à un type tout différent. Les quatre éthers qui viennent d'être mentionnés présentaient cependant toutes sortes de difficultés. Aujourd'hui même, la préparation de l'acide acétique absolument pur est loin d'être une tâche aisée; Dumas trouva que ce qu'on appelait éther nitrique était, en réalité, l'éther de l'acide nitreux; la formule de l'acide benzoïque n'étant pas connue exactement, celle de son éther était, *à fortiori*, douteuse; enfin, un examen plus attentif prouva que la constitution de l'éther oxalique différait entièrement de celle des éthers mentionnés ci-dessus. En outre, les résultats analytiques ne s'accordaient pas avec les idées ayant cours alors.

Les chimistes, à cette époque, avaient l'habitude de considérer les éthers produits par des oxacides comme engendrés par l'union de l'alcool avec ce que l'on appelait les acides anhydres, tandis que les analyses faites par Dumas signalaient plutôt l'éther comme l'élément entrant en combinaison avec ces acides.

Vu la difficulté de préparer les éthers à l'état de pureté, vu l'incertitude des résultats obtenus dans leur analyse et les doutes qui subsistaient même sur l'identité des acides entrant dans leur composition, le but primitif de la recherche fut de plus en plus perdu de vue. Dumas jugea que les expériences sur la dilatation devaient être différées jusqu'à ce que la nature des éthers composés eût été élucidée d'une manière plus satisfaisante. Il

résolut d'attendre des circonstances plus favorables pour reprendre son œuvre sur des bases plus larges.

Les premiers résultats des expériences où il avait été engagé pendant la plus grande partie des années 1819 et 1820 furent communiqués par lui à la *Société de physique*; il insistait spécialement sur ce que ces corps étaient probablement des composés d'éther et non d'alcool avec des acides anhydres. Cette idée ne paraît pas avoir attiré beaucoup l'attention à cette époque; la question ne s'imposa aux chimistes que plus tard, lorsque Dumas eut réalisé son dessein de soumettre cette intéressante classe de composés à un examen minutieux. Il publia ce travail en 1827. Nous y reviendrons plus loin.

Si, de notre point de vue actuel, nous jetons un coup d'œil en arrière sur ces premiers travaux dans le domaine de la chimie organique, nous sommes vivement impressionnés par le courage indomptable avec lequel les pionniers de cette période pénétrèrent dans des régions entièrement inconnues, ouvrirent le sol vierge et l'ensemencèrent, préparant ainsi ces splendides moissons que la génération actuelle récolte avec reconnaissance.

A cette époque, c'est-à-dire en 1822, Dumas se serait volontiers établi à Genève, et, par suite de diverses considérations, il pensait sérieusement à se fixer dans cette ville. Cependant, un incident bien imprévu, qui semblait, au premier aspect, ne devoir modifier en rien un plan de vie tracé avec réflexion décida Dumas, en quelques jours, à changer d'opinion.

Il fit la connaissance d'un homme exerçant sur l'esprit des jeunes gens un pouvoir fascinateur qui n'était pas l'un des moindres de ses dons variés. Je vais essayer de raconter l'épisode, comme je l'ai entendu narrer par Dumas lui-même :

— « Un jour, dit-il, j'étais dans ma chambre à terminer quelques dessins au microscope ; je dois ajouter que, pour me mouvoir plus librement, je m'étais vêtu assez négligemment. Quelqu'un monta les escaliers, s'arrêta sur mon palier et frappa doucement à la porte. Entrez ! dis-je, sans détourner les yeux de mon travail. En me relevant, je fus surpris de me trouver face à face avec un Monsieur en habit bleu clair à boutons de métal, en gilet blanc, avec culotte courte couleur nankin et bottes à revers. Ce costume, qui pouvait avoir été de mode sous le Directoire, n'était plus du tout au goût du jour. Celui qui le portait s'avança les yeux baissés, mais vifs, en disant avec un gracieux sourire :

— « Monsieur Dumas ?

— « Moi-même, Monsieur ; mais excusez-moi !

— « Ne vous dérangez-pas. Je suis M. de Humboldt, et je ne voulais pas traverser Genève sans avoir le plaisir de vous voir.

« Passant ma redingote, je renouvelai à la hâte mes excuses. Je n'avais qu'une chaise. Mon visiteur me fit l'honneur de l'accepter, tandis que je reprenais ma position élevée sur mon tabouret de dessinateur.

« M. de Humboldt avait lu les mémoires sur le sang qui venaient d'être publiés par M. Prévost et par moi dans la *Bibliothèque universelle* et il était désireux de voir les préparations que j'avais chez moi. Son désir fut bientôt satisfait.

— « Je vais au Congrès de Vérone, me dit-il, et j'ai l'intention de passer quelques jours à Genève pour voir de vieux amis et pour en faire de nouveaux, et plus spécialement pour faire connaissance avec les jeunes gens qui commencent leur carrière. Voulez-vous être mon cicerone ? Je vous avertis, toutefois, que mes courses commencent de bonne heure et finissent tard. Pouvez-vous être à ma disposition de six heures du matin à minuit ?

« Cette proposition, que j'acceptai naturellement avec allégresse, fut pour moi une source de plaisirs inattendus. Le baron de Humboldt se plaisait à parler ; il passait d'un sujet à l'autre sans s'arrêter. Il lui était agréable évidemment d'être écouté, et il n'avait pas à craindre d'être interrompu par un jeune homme qui, pour la première fois, entendait parler familièrement de Laplace, de Berthollet, Gay-Lussac, Arago, Thénard, Cuvier et de beaucoup d'autres célébrités parisiennes. J'éprouvais à ses révélations une jouissance singulière ; un nouvel horizon commençait à s'ouvrir devant moi. Sauf le temps donné à quelques visites, il m'était permis de rester seul tout le jour avec Humboldt, qui laissait

couler librement les flots capricieux de ses souvenirs, tandis que j'essayais d'en suivre le cours ininterrompu. Tantôt l'aspect des montagnes lui rappelait les Cordillères, bien qu'il eût en médiocre estime, je dois le dire, même le Mont-Blanc. Tantôt il se lançait dans la science, et alors l'astronomie et la physique, la chimie et les diverses branches de l'histoire naturelle se succédaient dans le dialogue ou plutôt dans le monologue qui, débité d'une voix lente, un peu monotone, n'aurait guère fait d'impression, s'il n'eût été ranimé par quelque malice s'échappant de temps en temps, involontairement, pour ainsi dire. Mais si la voix manquait d'effet, l'éclat des yeux suffisait pour fixer l'attention de l'auditeur.

« Au bout de quelques jours, le baron de Humboldt quitta Genève. Après son départ, la ville me sembla vide. Je me sentais comme sous l'influence d'un charme, depuis les heures mémorables que j'avais passées avec l'irrésistible enchanteur; un nouveau monde s'était ouvert à mon esprit. J'avais été plus spécialement impressionné par ce qu'il m'avait dit de la vie parisienne, de l'heureuse collaboration des hommes de science et des facilités infinies que la capitale de la France offrait aux jeunes gens désirant s'adonner aux recherches scientifiques.

« Je commençai à réfléchir que Paris était le seul endroit où, sous les auspices des maîtres de la physique et de la chimie, dont j'espérais me faire bientôt connaître, je trouverais les avis et l'assistance qui me permettraient d'exécuter les travaux sur lesquels j'avais médité pendant quelque temps. Ma résolution fut bientôt prise :

« Je dois aller à Paris. »

L'intérêt avec lequel Dumas raconte cet incident, qui termina brusquement son séjour à Genève, ne laisse pas de doute sur la profonde impression que sa courte entrevue avec Alexandre de Humboldt avait faite sur son esprit. Nous trouvons ici une nouvelle preuve de la prédilection particulière que le savant allemand avait pour les jeunes chercheurs, de la sagacité avec laquelle il découvrait le talent naissant et de l'irrésistible fascination qu'il exerçait. On sait quel puissant patron il fut pour Liebig, qui nous a laissé un charmant récit de ses premiers rapports avec le célèbre voyageur. Coïncidence remarquable : les deux investigateurs qui devaient s'élever par leurs travaux au sommet de la science chimique ont trouvé, au début de leur carrière, l'amitié du même esprit supérieur, de sorte que plus tard ils n'ont cessé de reconnaître, en termes d'affection, leur dette de gratitude envers Alexandre de Humboldt.

Le départ de Dumas pour Paris, qui eut lieu en 1822, mit fin aux travaux physiologiques auxquels il s'était livré avec Prévost. Il est vrai que le physiologiste de Genève suivit plus tard son ami dans la capitale française, où il resta quelque temps; mais ce fut surtout pour finir quelques-unes des recherches qui étaient restées incomplètes et pour préparer les mémoires en vue de l'impression. Le séjour de Prévost à Paris fut relativement court. Du reste, les deux amis étaient très-occupés chacun de ses propres affaires : Prévost désireux d'étendre ses relations avec les plus éminents physiologistes de l'époque, Dumas s'adonnant de plus en plus à l'examen des questions purement chimiques auxquelles il avait pensé, même à Genève. Tous deux renoncèrent donc à former de nouveaux plans pour des recherches communes en physiologie, recherches dont l'exécution eût été fort entravée par le retour de Prévost dans son pays natal, où il finit par s'établir.

Dumas ressentit vivement le départ d'un ami avec lequel il avait été en commerce journalier pendant tant d'années; le jeune savant devait maintenant continuer seul son chemin; mais il eut la bonne fortune de faire connaissance avec trois jeunes gens à peu près de son âge, avec lesquels il se lia bientôt d'amitié. C'étaient Victor Audouin, le zoologiste bien connu, même à cette époque; Adolphe Brongniart, qui avait déjà publié plusieurs importants mémoires de botanique; Henri Milne-Edwards, qui venait de terminer ses études médicales et qui préparait sa thèse. L'amitié de ces trois hommes, mûrie par des relations journalières et corroborée ensuite, s'il est possible, par des liens de famille, a toujours été regardée par Dumas comme une des plus importantes acquisitions de sa

vie; elle ne lui a pas seulement procuré les plus purs plaisirs, mais elle l'a, pour ainsi dire, aidé matériellement et l'a soutenu dans cette carrière qui a rendu le nom de Dumas familier aux chimistes. De la sincérité cordiale avec laquelle ces sentiments étaient partagés, nous avons un charmant témoignage dans les termes éloquents avec lesquels, un tiers de siècle plus tard (1857), Milne-Edwards dédiait ses célèbres leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée de l'homme et des animaux à son ami Dumas, comme un tribut d'affectueuse estime pour l'homme et d'admiration pour l'investigateur.

Si un légitime désir de faire connaissance avec les hommes dirigeant la science d'alors fut un des principaux motifs qui déterminèrent Dumas à quitter Genève, les vœux les plus hardis du jeune aspirant furent satisfaits et au-delà. Rien ne peut dépasser la gracieuseté avec laquelle il fut reçu par ces mêmes hommes qu'il avait regardés jusqu'alors avec des sentiments mélangés de respect et de vénération. Comme preuve du sympathique intérêt que les plus illustres savants accordaient aux travaux de leurs jeunes coopérateurs de la science, Dumas aime à décrire son propre début à l'Académie des sciences. Ayant lu un mémoire fait en collaboration par lui et par Prévost sur la contraction musculaire, il s'était modestement retiré dans l'embrasure d'une fenêtre (comme le comportait son âge), quand un membre de l'Académie, — un vétéran à cheveux blancs et à contenance très-digne, — se leva de l'autre côté de la table et marcha vers lui.

— « Monsieur Dumas, voulez-vous me faire l'honneur de dîner avec moi mercredi prochain, » demanda-t-il d'une manière très-cérémonieuse au jeune chimiste étonné.

Rien de plus naturel que d'accepter une aussi gracieuse invitation. Après un échange de quelques paroles de politesse, le nouvel ami de Dumas retourna gravement à sa place, recevant partout des marques non équivoques du plus grand respect.

— « Avec qui dois-je dîner ? » demanda Dumas à un de ses voisins.

— « Ne connaissez-vous pas M. de Laplace ? » lui répondit-on.

Et non-seulement Dumas dîna avec Laplace, mais il apprit avec un vif intérêt que l'illustre astronome avait conservé une sorte de passion pour les recherches physiologiques, depuis qu'il avait étudié avec Lavoisier la chaleur animale et la respiration. Des relations régulières, d'un caractère très-amical, résultèrent de cette invitation un peu brusque; elles continuèrent avec M<sup>me</sup> la marquise de Laplace, qui survécut longtemps à son mari, et ce fut évidemment dans ses contacts avec l'illustre astronome, qui ne cessa jamais de déplorer la mort cruelle et prématurée de son noble collaborateur, que Dumas se pénétra de ces sentiments de vénération affectionnée, voisins du culte, qu'il a toujours conservés pour la mémoire de Lavoisier.

Je citerai un fait qui donna, plusieurs années plus tard, une preuve frappante de l'amitié accordée par Laplace au jeune Dumas.

Lorsque la famille, alors représentée par son fils, le général d'artillerie, et par sa petite-fille, M<sup>me</sup> la marquise de Colbert, se décida à publier, à ses frais, les œuvres complètes de l'illustre astronome, elle désira vivement que l'ancien ami de la maison fût chargé de cette mission. C'est ainsi que la splendide édition des œuvres de Laplace, en douze volumes in-quarto, dont deux ont paru dans le courant de 1878, est publiée sous les auspices de Dumas et Bertrand.

Et ce sentiment de bonne camaraderie envers les jeunes gens adonnés aux recherches scientifiques, sentiment que Laplace avait si gracieusement manifesté, presque tous les contemporains de ce savant le montraient : Berthollet, Vauquelin, Gay-Lussac, Thénard, Alexandre Brongniart, Cuvier, Geoffroy Saint-Hilaire, Arago, Ampère, Poisson, tous donnaient des preuves frappantes de leur désir d'aplanir la route aux jeunes investigateurs et de contribuer ainsi au progrès de la science.

La place de répétiteur de chimie au cours de Thénard, à l'École polytechnique, étant alors devenue vacante, Arago proposa Dumas pour cet emploi, et Dumas fut élu par le Conseil de l'École avant d'être avisé de sa candidature.

Il y avait alors à Paris un établissement consacré à des conférences du soir sur la littérature et la science, dans le genre de l'Institution royale de la rue Albemarle, à Londres; là, toutefois, l'élément littéraire prédominait. Cette institution, primitivement appelée

Lycée, est connue seulement sous son dernier nom d'Athénée; elle devait sa fondation et son entretien à une souscription publique; elle occupait une maison de la rue de Valois, près du Palais-Royal.

C'est là que La Harpe fit son cours célèbre de littérature, publié en 1799. Au temps dont nous parlons, Magendie faisait des conférences de physiologie, Mignet, d'histoire. La chaire de chimie à l'Athénée, jusqu'alors occupée par Robiquet, étant devenue vacante par suite de la démission de ce chimiste, Ampère réussit à obtenir cette position à Dumas, sans lui avoir parlé de cette démarche. Dès lors, Dumas, sous l'influence de ses deux illustres protecteurs, relégua de plus en plus à l'arrière-plan l'étude des questions physiologiques et dirigea sa grande activité vers la solution des problèmes chimiques.

Ceux qui n'ont pas connu les laboratoires de chimie de l'époque précédente, établis dans de larges proportions et permettant l'exécution des opérations les plus compliquées sur l'échelle en quelque sorte d'une fabrique, se feraient difficilement une idée des misérables réduits, décorés du nom pompeux de laboratoire, où était confiné le répétiteur de chimie à l'École polytechnique quand Dumas prit ce poste. Les fameux laboratoires qui avaient servi aux grandes expériences faites sur le potassium et le sodium et aux recherches publiées en deux volumes par Gay-Lussac et Thénard, tout cela n'existait plus. La grande batterie était égarée dans une chambre à vieux meubles. Tout ce dont le répétiteur pouvait disposer était une sorte de cuisine pour la préparation des cours et une petite chambre sans fourneau, munie d'armoires renfermant les échantillons. A vrai dire, Dumas éprouva un vif désappointement en prenant possession de son magnifique local. Il n'y avait ni balance, ni baromètre, ni thermomètre, ni tubes ou vases gradués; en un mot, aucun instrument de précision pour les recherches. Les appareils et produits usités pour les manipulations et pour les démonstrations dans un cours de chimie générale constituaient tout l'approvisionnement du laboratoire.

Il n'était pas facile, à cette époque, de monter un laboratoire, et notamment de se procurer les instruments de précision exigés pour les expériences délicates. Les fabricants d'instruments scientifiques étaient rares. Cette importante industrie, qui s'est depuis si richement développée avec les progrès de la science, était encore à créer. A l'exception de Fortin, qui vivait encore et qui s'était dévoué aux jeunes expérimentateurs avec la même ardeur dont il avait, dans sa jeunesse, secondé Lavoisier, il n'y avait pas de fabricants qui ne fussent persuadés que les appareils sont faits pour la montre et non pour l'usage. Sans contredit, les ressources illimitées de la capitale de la France, qui, à distance, se présentaient sous un jour si brillant, étaient, en réalité, bien insignifiantes. Il n'y avait, à coup sûr, pour notre jeune ami, d'autre aide que le talent inventif qui l'avait tiré, à Genève, de semblables difficultés. Quelques années s'écoulèrent avant qu'il ne réussît à monter son laboratoire sur un pied convenable, de manière à exécuter des travaux efficaces.

Mais ce n'était pas simplement le manque d'un laboratoire bien organisé qui l'empêcha de se livrer beaucoup aux recherches scientifiques durant les premières années de son séjour à Paris. Les conférences à l'Athénée exigeaient à l'avance beaucoup de manipulations; en outre, à titre de préparateur du cours de Thenard à l'École polytechnique, il pratiquait assidûment l'art d'expérimenter en public, et il parvint bientôt à la plus grande habileté sous ce rapport.

En même temps, il fondait (1824), avec ses amis, Audouin et Brongniart, les *Annales des sciences naturelles*; il commençait également à recueillir les matériaux nécessaires à la publication de son grand *Traité de chimie appliquée aux arts*, dont le premier volume parut en 1828.

Si cette période fut pour Dumas remplie d'un incessant labeur et souvent des plus vaillants efforts, elle le vit aussi s'élever aux sommets lumineux de la vie, car il réalisa alors ses vœux les plus ardents. Il gagna le cœur de la personne qui est, depuis tant d'années, sa fidèle compagne. Pendant quelque temps, Dumas avait eu des relations intimes avec la famille d'Alexandre Brongniart, le père de son ami Adolphe. Il ne tarda pas à être fiancé à M[lle] Herminie Brongniart, fille aînée de l'illustre géologue. C'est le 18 février 1826

que fut conclu le mariage qui est depuis plus d'un demi-siècle, — puisse ce bonheur se prolonger encore nombre d'années! — la source des plus pures félicités pour les deux époux. Mme Dumas a été envers son mari une aimable compagne de fortune, une mère dévouée pour son fils et sa fille, un conseil et un appui pendant les phases différentes de la vie active de Dumas, un ange de consolation au sein des vicissitudes qui n'ont pas manqué; de tout cela on ne saurait se faire la moindre idée, à moins d'avoir eu la bonne chance de partager la noble hospitalité qui, sous de tels auspices, a toujours fait de la maison de Dumas un centre d'attraction pour la société parisienne.

Tout au début de ses travaux de chimie organique, Dumas se rencontre face à face avec un puissant rival en Allemagne; celui-ci, curieuse coïncidence, ayant le même point de départ, l'étude de la pharmacie, était entré dans la lice sans passer, comme son compétiteur, par la physiologie et l'histoire naturelle. Liebig et Dumas se sont livré, en vérité, de rudes combats dans le champ de la science. Toutefois ces luttes qu'expliquait la communauté des investigations ne leur causèrent point d'étonnement. Au moment où la chimie organique devait être réédifiée sur une nouvelle base, il leur paraissait bien moins important de découvrir de nouveaux corps que de classer ceux déjà connus. Il ne manquait pas de phénomènes observés mais non expliqués, et rien de plus naturel alors que plusieurs des problèmes à résoudre aient simultanément attiré l'attention de maints chercheurs.

Ces luttes, sur lesquelles nous pouvons avoir à revenir dans la suite, étaient parfois assez violentes; deux jeunes et fiers champions étaient là, persuadés chacun de la justesse de ses vues. Une ou deux fois peut-être, dans la chaleur de la lutte, une expression non mesurée sonna comme un défi personnel; mais, malgré la vivacité des attaques, les combattants n'oublièrent jamais qu'ils étaient tous deux enrôlés sous la bannière de la vérité, et, le combat une fois terminé, ils se séparaient invariablement pleins d'une estime mutuelle accrue encore dans la querelle. En mentionnant ces luttes, il est intéressant de voir ce que, dans les dernières années, ils exprimaient à ce sujet. Dumas rappelle les travaux de Pelouze en chimie organique et dit :

« Dans ce domaine encore inculte, M. de Liebig et moi, nous nous étions élancés avec la plus vive ardeur. Le nombre des matières organiques, immense aujourd'hui, était déjà considérable alors. Leur étude, excepté dans le groupe de corps choisi par M. Chevreul comme objet de ses recherches, n'avait fourni que des règles sans portée. La nature de la plupart des combinaisons était ignorée; leurs différences, leurs analogies, leurs connexions étaient couvertes d'un voile. »

« Pour voyager et pour nous reconnaître à travers ces terres inexplorées, nous n'avions ni boussole, ni guides, ni méthodes, ni lois. Nous avions été conduits à nous former des idées et à choisir des doctrines qui nous étaient absolument personnelles, que nous défendions avec chaleur et passion, mais sans mélange d'aucun sentiment d'envie ou de jalousie. Les découvertes à accomplir nous apparaissaient sans limites et la moisson suffisait à chacun. Ce que nous cherchions l'un et l'autre, c'était à poser des jalons, à ouvrir des chemins; et je suis sûr que M. de Liebig éprouvait à lire mes écrits, alors, le même bonheur que me procuraient les siens. »

« Peu importait qu'un échelon nouveau eût été placé par l'un ou par l'autre, puisque nous pouvions également nous en servir pour monter vers la vérité. »

Et ces sentiments d'estime et d'affection étaient chaudement partagés par Liebig, qui les exprima à plusieurs occasions et jamais avec plus de force qu'en dédiant à Dumas une édition allemande de ses *Lettres familières sur la chimie* (1). On éprouve un vrai plaisir à voir dans quels termes Liebig s'adressait à son ancien antagoniste :

(1) Traduction de Ch. Gerhardt. — Paris. — Édition Charpentier, 1852.

« Mon cher Dumas,

« Depuis plus d'un quart de siècle, une destinée particulière imprime la même direction à nos efforts dans la science à laquelle nous avons consacré notre vie. Bien que les moyens d'arriver au but commun aient souvent été différents, nous nous sommes cependant toujours rencontrés, et nous nous sommes tendu la main au moment même de l'atteindre.

« Non-seulement votre pays, mais le monde scientifique entier reconnaît l'étendue, la profondeur, l'importance de vos travaux et de vos découvertes; personne, toutefois, n'apprécie mieux que moi les difficultés que votre génie a eu à surmonter pour parvenir aux résultats précieux qui forment, en grande partie, la base de notre science moderne. Vous n'êtes jamais descendu dans l'arène sans triompher des obstacles contre lesquels vous aviez à lutter.

« Permettez-moi, en témoignage de ma haute estime pour les services que vous avez rendus à la science et au monde, de vous dédier ce petit ouvrage, où j'ai essayé de populariser des doctrines auxquelles vous avez une si large part, en faisant connaître les applications les plus importantes que leur doit la chimie. Je considère votre suffrage comme la plus belle récompense que je puisse ambitionner. J. LIEBIG. »

« Giessen, juin 1851. »

L'admiration de Liebig ne se bornait pas à Dumas, chimiste investigateur; le chimiste allemand n'appréciait pas moins et n'aimait pas moins l'homme. Il a donné une preuve frappante de ses sentiments dans ses charmantes lettres à Wœhler, dont quelques-unes ont été publiées récemment. Dans l'une d'elles, Liebig décrit asssez longuement une agréable entrevue avec Dumas sous le toit hospitalier de leur ami commun, M. Kuhlmann, de Lille; la lettre se termine par ces mots : « En vérité, c'est un grand caractère. »

Revenons aux premières recherches expérimentales de Dumas. Elles étaient loin de concerner exclusivement la chimie organique; un de ses premiers travaux, qui attira immédiatement les regards du monde savant sur le jeune chimiste français, avait un but beaucoup plus haut. Nous faisons allusion au mémoire classique *Sur quelques points de la théorie atomique*, dans lequel l'auteur s'élève aux plus hauts sommets de la philosophie chimique.

Cet ouvrage parut dans les *Annales de chimie et de physique*, en 1826. Qu'on lise aujourd'hui, après un laps temps de cinquante-trois ans, cet admirable mémoire tendant à la solution de problèmes anciens par des méthodes nouvelles, il faudra bien confesser avec reconnaissance que nombre d'acquisitions scientifiques, maintenant propriété banale, se trouvaient là toutes préparées; mais on sera surpris, en même temps, de constater que nombre de conceptions, ayant cours aujourd'hui et passant pour n'avoir pas une origine plus reculée que quelques dizaines d'années, avaient déjà été formulées dans ce mémoire.

Ce fut l'incertitude des résultats obtenus antérieurement sur les poids atomiques des éléments qui engagea Dumas à entreprendre cette recherche et à prendre, pour atteindre le but, un chemin qui n'avait pas encore été suivi. C'est à cette occasion que nous rencontrons, pour la première fois, la pratique d'une méthode d'investigation sans laquelle les travaux chimiques nous paraissent aujourd'hui presque impossibles. En jetant un coup d'œil rétrospectif sur les résultats de ce mémoire à la lumière de la science actuelle, nous voyons quelle avance le chimiste français avait prise sur ses contemporains. « Je m'occupe, disait-il, d'une série d'expériences ayant pour objet de fixer les poids atomiques d'un grand nombre de corps, en déterminant la densité de ces corps à l'état de gaz ou de vapeurs. Il suffit, pour cela, d'une hypothèse acceptée par tous les physiciens. Elle consiste à supposer que tous les fluides élastiques observés dans les mêmes conditions ont leurs molécules à égale distance, c'est-à-dire en nombre égal.

« Le résultat le plus immédiat de cette manière d'envisager la question a déjà été sa-

vamment discuté par M. Ampère ; mais il ne paraît avoir été admis dans la pratique par aucun chimiste, si ce n'est par M. Gay-Lussac. »

L'auteur cite plus loin aussi le nom d'Avogadro.

« Cette conséquence, écrit Dumas, consiste dans la nécessité de considérer les molécules des gaz simples comme étant susceptibles d'une division ultérieure, division qui se produit au moment de la combinaison et qui varie avec la nature du composé. »

Il est évident que l'auteur fait reposer son travail sur les conceptions qui constituent la base de nos idées actuelles en philosophie chimique ; et il n'y a lieu de s'étonner que d'une chose, c'est que les idées de ces célèbres physiciens soient presque tombées en oubli pendant près d'un quart de siècle et qu'elles n'aient été mises au service de la chimie que grâce à la sagacité initiatrice de Dumas.

Après avoir présenté en termes très-clairs le but général de cette recherche, Dumas décrit les diverses modifications de sa méthode pour prendre les densités de vapeur, méthode qui, sortie de ses mains, est livrée à la science dans un tel état de perfection qu'il n'a guère été possible de la modifier ultérieurement. En en considérant l'extrême simplicité, Dumas n'hésite pas à en prédire l'adoption générale dans les laboratoires de chimie, et jamais aucune prédiction ne s'est plus complétement réalisée. Le nombre des déterminations faites par cette méthode est légion. Y a-t-il un chimiste qui, dans le cours de ses recherches, ne l'ait employée à plusieurs reprises ? Cahours, dans son grand travail sur l'augmentation de la densité de vapeur de l'acide acétique à des températures ne dépassant pas beaucoup le point d'ébullition, fait exclusivement usage de la méthode de Dumas. L'immense avantage offert par ce procédé, comparé à celui de Gay-Lussac, consiste en ce qu'il permet les observations à tous les degrés d'une longue série de températures, série que l'on peut agrandir encore lorsqu'on a besoin d'opérer à des températures plus élevées, puisqu'il suffit pour cela de substituer la porcelaine au verre, comme l'ont suggéré Sainte-Claire Deville et Troost.

Nous citerons seulement parmi les nombreux résultats obtenus par Dumas lui-même, quelques-uns de ceux qui lui ont servi dans ses spéculations atomiques et pour l'acquisition desquels la méthode avait été élaborée. En déterminant les densités de vapeur des chlorures de phosphore, d'arsenic, de bore, d'étain et de silicium, il est arrivé à des valeurs qui n'ont pas été modifiées depuis.

Il déduisit de ces valeurs les poids atomiques du phosphore, de l'arsenic et du bore, en considérant comme atomes les quantités de ces éléments contenues dans deux volumes de leur combinaison avec le chlore ou avec le fluor ; ces poids atomiques sont aussi ceux que nous reconnaissons à présent. Bien que séduit peut-être par la simplicité apparemment plus grande des rapports, il hésita à pousser ses idées jusqu'à leurs dernières conséquences, et il adopta comme poids atomique de l'étain et du silicium, les quantités de ces éléments présentes dans *un* volume de leurs composés et non dans deux volumes ; il arriva ainsi à la moitié des valeurs reconnues à présent. Néanmoins, le résultat immédiat de ses expériences fut un changement radical dans les idées que les chimistes avaient eues jusqu'alors, relativement à la constitution de l'un des composés les plus importants qui se rencontrent dans la nature, l'acide silicique, et, par suite, du nombre incalculable de minéraux dans la constitution desquels entre l'acide silicique. Or, Berzélius venait précisément de publier un traité complet relatif à une classification des silicates, fondée sur l'hypothèse selon laquelle le poids atomique de silicium était les trois-quarts du poids admis aujourd'hui, et en partant de ce principe que la molécule d'acide silicique contient troisatomes d'oxygène. En adoptant le poids atomique du silicium, auquel Dumas était arrivé en déterminant la densité de vapeur du chlorure et du fluorure, on ne pouvait pas regarder plus longtemps l'acide silicique comme un trioxyde. Dumas n'hésita pas à dire que c'était un monoxyde, ce qui, dans la notation employée aujourd'hui, signifie un bioxyde. Mais s'il en était ainsi, le traité de Berzélius sur la classification des minéraux silicatés n'avait plus l'importance d'une sorte d'acte législatif dont la forme même réclame l'inviolabilité. L'illustre philosophe suédois se rendit compte de ce fait qui l'affecta péniblement ; aussi fit-il les plus grands efforts pour défendre l'ancienne formule de l'acide

silicique. Dans une lettre adressée à Dumas, Berzélius reconnaît franchement l'exactitude des expériences du jeune chimiste français, mais l'avertit d'être plus prudent à les interpréter, et de ne pas se laisser entraîner par le résultat isolé d'une seule expérience à mettre en doute les résultats accumulés d'un grand nombres d'autres. La lettre est conçue en termes très-conciliants; il n'est pas difficile, cependant, de lire entre les lignes combien profondément l'auteur s'intéresse au sort de sa formule de l'acide silicique. Mais la science en ses progrès n'hésite pas à mettre le fer de ses talons sur les prédilections même de ses plus ardents serviteurs. La nouvelle manière de considérer la constitution de l'acide silicique gagna lentement mais sûrement du terrain, et elle est maintenant si fermement enracinée dans nos convictions que la jeune génération de chimistes comprendra difficilement la ténacité avec laquelle cette innovation fut combattue.

Il est juste d'ajouter cependant que Berzélius n'était pas homme à résister obstinément à l'inexorable logique de l'expérience, ni à garder rancune aux savants qui avaient renversé ses notions les plus chères; d'autre part, Dumas ne conçut pas de ressentiment des critiques, parfois un peu personnelles, que le chimiste suédois avait émises alors, ainsi qu'en plusieurs autres occasions; et lorsque Berzélius vint à Paris, en 1836, l'entrevue des deux grands chimistes eut le caractère le plus amical.

Bien que le mémoire de Dumas « sur quelques points de la théorie atomique » ait produit une vive impression à l'époque, et qu'il ait eu des effets durables sur le développement de la philosophie chimique, l'hypothèse d'Avogadro sur la constitution de la matière, hypothèse d'où découle ce mémoire, tout en ayant été fortement consolidée par Dumas, ne pénétra pas alors dans les conceptions des chimistes et une trentaine d'années se passa avant que cette idée ne devînt la base généralement admise de l'examen des phénomènes chimiques. Diverses circonstances ont certainement concouru à produire ce retard surprenant. Quoi qu'il en soit, nous ne pouvons nous empêcher de demander pourquoi Dumas n'osa pas recueillir toute la moisson de cette fertile hypothèse; pourquoi, à mentionner ce seul point, il n'exprima pas tous les composés par des formules équivolumiques, qui auraient représenté les molécules de ces composés. De plus, nous sommes surpris que la distinction non équivoque de plus petites parties physiques et de plus petites parties chimiques — distinction que l'on peut suivre dans le mémoire — ne soit pas suffisamment indiquée par une terminologie spéciale, de manière à permettre au lecteur d'embrasser le contraste des deux conceptions. Nul doute que l'heureuse unanimité avec laquelle les chefs actuels de la chimie, reconnaissant pleinement l'hypothèse d'Avogadro, se sont accordés pour désigner les premières par le nom de molécules, les secondes par le nom d'atomes, n'ait grandement facilité la discussion du problème. Cette distinction nécessaire s'était imposée à Dumas; elle avait pris possession de son esprit. Jusqu'à quel point, nous le voyons en lisant l'introduction à son Traité de chimie appliquée aux arts, publié environ deux ans plus tard, en 1828. C'est là que pour la première fois, pour éclairer la question, il présente l'exemple, si souvent cité depuis, de la formation de l'acide chlorhydrique. Supposons que 1 litre d'hydrogène soit formé de 1000 atomes et que 1 litre de chlore soit également composé de 1000 atomes, si le litre de chlore et le litre d'hydrogène produisent 2 litres d'acide chlorhydrique, contenant évidemment 2000 atomes, ne sommes-nous pas forcés d'admettre avec Dumas la nécessité d'une subdivision ultérieure en atomes élémentaires? Je n'ai pas besoin d'indiquer que tous les professeurs aujourd'hui se servent de cet exemple pour expliquer aux étudiants la différence entre atomes élémentaires et molécules élémentaires.

Si, en 1826, malgré cette opposition évidente des atomes physiques et des atomes chimiques, Dumas n'arriva exactement à la conception qui, après un demi-siècle écoulé, nous apparaît comme la conséquence logique de ses recherches, nous ne devons pas oublier que les chimistes n'étaient en possession de cette foule de faits, que plusieurs générations de travailleurs ont accumulés depuis lors. En outre, il ne faut pas perdre de vue la nature particulière du génie de Dumas. Dans son esprit pénétrant, la puissance de spéculation ardente est si heureusement balancée par la subordination sévère et consciencieuse aux résultats évidents de l'expérience, qu'il résiste résolument à toute ten-

tation qui pouvait lui faire quitter le terrain solide de l'observation. Il est tellement convaincu que le meilleur moyen de faire progresser la chimie est de se reposer exclusivement sur les faits expérimentalement établis, que, plus tard, dans ses leçons sur la philosophie chimique, il formule expressément le vœu que le mot d'atome soit banni du langage chimique; pour Dumas, les chimistes qui se servent de ce terme abandonnent le domaine de l'expérience.

Faut-il s'étonner qu'un investigateur, ayant de tels principes pour règle de conduite, ait redouté de se laisser entraîner par les spéculations d'Avogadro, à des déductions qui ne lui apparaissaient pas suffisamment appuyées par des faits, et que sa main ait hésité à cueillir le fruit à sa portée, mais à peine mûr à ses yeux? Ce n'est point ici naturellement le lieu de suivre pas à pas les diverses recherches qui ont graduellement restitué à cette hypothèse sa place légitime dans la philosophie chimique; mais il faut noter que, depuis la révolution produite dans les idées des chimistes par l'adoption de cette hypothèse, la détermination des densités de vapeur, qui pendant un certain temps paraissait avoir perdu son importance, a de nouveau pris la première place, comme une des plus précieuses ressources des investigations chimiques.

D'autres recherches expérimentales importantes furent exécutées par Dumas vers cette époque. Depuis longtemps il avait eu l'intention de reprendre l'étude des éthers composés dont il s'était beaucoup occupé à Genève. En possession d'un laboratoire, et assisté par un habile préparateur, M. P. Boullay, il eut l'espoir de terminer le travail qu'il avait primitivement laissé incomplet; cet espoir fut justifié. Dumas invita son préparateur à se joindre à lui pour cette recherche; et cette association semblait promettre les plus heureux résultats, car le jeune Boullay n'avait qu'à suivre les traces de son père, qui, antérieurement, s'était occupé avec succès de recherches analogues.

Les opinions ayant cours sur la nature de l'alcool et de l'éther, lorsque Dumas et Boullay commencèrent leur travail, se rapprochent davantage de notre conception actuelle de ces composés que les notions adoptées par la majorité des chimistes pendant plus de vingt années du laps du temps intermédiaire. Sur la foi de l'analyse faite par Théodore de Saussure et de la densité de la vapeur déterminée par Gay-Lussac, on croyait que l'éther était formé de gaz oléfiant et d'eau, savoir :

| | |
|---|---|
| Pour l'alcool ......... | 1 volume de gaz oléfiant et 1 volume d'eau |
| Pour l'éther.......... | 2 volumes — — |

Dans le sens de cette conception, on considérait l'éther comme prenant naissance par soustraction d'eau à l'alcool, opinion qui avait été énoncée, pour la première fois, par Fourcroy et Vauquelin.

Dumas et Boullay commencèrent leurs expériences en apportant de nouvelles données analytiques, à l'appui de la composition de l'alcool et de l'éther, telle qu'elle vient d'être mentionnée. Ils représentent ces substances par des formules qui, traduites selon notre notation actuelle, deviennent :

| | |
|---|---|
| Alcool................ | $C^2H^4,H^2O$ |
| Éther................ | $2C^2H^4,H^2O$ |

En même temps, ils analysent les sels de l'acide sulfovinique, observé pour la première fois par Dabit; ils expliquent la formation de cet acide par l'équation que l'on admet aujourd'hui. Puis ils procèdent à des recherches approfondies sur les éthers nitreux, acétique, benzoïque et oxalique, dont l'étude avait été commencée par Dumas à Genève. Ils opèrent avec grand soin la combustion de ces substances; ils déterminent les densités de leurs vapeurs et ils en établissent ainsi la composition. Ensuite, ils mettent hors de doute, par leurs expériences, ce fait capital, que la décomposition des éthers composés, effectuée au moyen des alcalis, donne naissance à des quantités d'acide et d'alcool, dont le poids total est plus grand que le poids des éthers composés dédoublés, et,

en déterminant rigoureusement la différence, ils réussissent à établir, pour la première fois, la nature de ces éthers sur la base solide de l'expérience.

J'ai déjà signalé dans cette esquisse que, dès le commencement du siècle, on regardait les éthers composés des oxacides comme engendrés par l'union de l'alcool avec ce que l'on appelait les acides anhydres; en 1825, Berzélius préféra les considérer comme des composés de l'éther avec les acides hydratés, idée qui impliquait simplement le déplacement d'une molécule d'eau passant de l'alcool à l'acide. D'autre part, Dumas, dès ses premières expériences exécutées à Genève, avait été conduit, je l'ai déjà dit, à douter de l'exactitude des idées qui prévalaient à cette époque et à suggérer que ces substances devaient être considérées comme des composés de l'éther avec des acides anhydres.

Dumas, sur la foi de ses expériences et de celles de Boullay, put affirmer positivement ce qu'il avait autrefois suggéré avec hésitation.

Un autre ordre d'idées se présente naturellement à ceux qui supposent que l'éther est formé par l'union de l'eau et du gaz oléfiant. Les éthers composés ayant la constitution précédente leur apparaissent évidemment comme des combinaisons formées par les acides hydratés et le gaz oléfiant. De là Dumas et Boullay furent conduits logiquement à conclure que le gaz oléfiant devrait être doué d'une puisssance de combinaison très-considérable; ils la comparèrent justement à celle de l'ammoniaque. Dans une revue synoptique fort remarquable et qui embrasse une grande variété de substances, ils font remarquer le parallélisme complet qui existe entre les composés du gaz oléfiant et les sels d'ammoniaque; ainsi l'éther chlorhydrique est formé d'acide chlorhydrique et de gaz oléfiant, tandis que le sel ammoniac se compose d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque. Dans l'éther oxalique, l'acide oxalique est uni avec le gaz oléfiant; dans l'oxalate d'ammoniaque, avec l'ammoniaque.

Les recherches indiquées ci-dessus conduisirent à d'autres qui aboutirent à des résultats remarquables. Si les éthers composés sont réellement des combinaisons de l'éther, l'éther lui-même, conclut Dumas, pouvait en être séparé d'une manière ou d'une autre. Leur décomposition par les alcalis donne de l'alcool parce que l'eau qui entre dans la composition des alcalis participe à la réaction. En présence de cette difficulté, l'idée se présentait d'obtenir l'effet désiré en remplaçant les alcalis par le gaz ammoniac sec. En faisant l'expérience, Dumas arrivait, presque en même temps que Liebig, à ce résultat important: la substance blanche engendrée dans cette réaction est identique avec l'oxamide, composé qu'il avait déjà obtenu en soumettant l'oxalate ammoniaque à la distillation. Il trouvait, en outre, que l'action limitée de l'ammoniaque produisait un corps intermédiaire, l'oxaméthane, que nous appelons aujourd'hui l'oxamate d'éthyle. On sait qu'une foule d'amides et d'amido-acides ont été créés depuis par ces sortes de réactions.

Les découvertes de l'éther chloro-carbonique et de l'uréthane méritent aussi une brève notice. Le sucre, vu son analyse et vu les transformations qu'il subit en fermentant peut être considéré comme une combinaison d'alcool et d'acide carbonique. Il est vrai que, mises en présence l'une de l'autre, ces substances se refusent à toute combinaison, mais il se pouvait que l'acide carbonique, à l'état naissant, se fixât sur l'alcool. Suivant cette idée, Dumas soumit l'alcool à l'action du gaz phosgène, espérant qu'il se formerait une combinaison des deux substances. Un tel composé, traité par l'eau, aurait donné de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique, et ce dernier aurait pu rester uni à l'alcool. Il est vrai qu'il ne se forma pas de sucre dans cette réaction, mais cette expérience conduisit à la découverte de l'éther chloro-carbonique qui, en contact avec l'ammoniaque, se convertissait en uréthane ou carbamate d'éthyle. La composition de ces deux combinaisons fondamentales, telle qu'elle a été établie par Dumas, est celle qui est acceptée aujourd'hui, et quelle moisson de belles découvertes a été cueillie par d'autres chimistes dans le champ d'expérimentation ouvert par ces recherches!

Il est impossible de parler des recherches sur les éthers composés et des autres recherches, émanant des premières, sans faire mention des splendides mémoires sur l'esprit de bois et sur le blanc de baleine, publiés conjointement par Dumas et Peligot, à une période un peu plus récente. Le liquide inflammable produit par la distillation des-

tructive du bois et connu sous le nom d'esprit de bois avait été découvert par Taylor en 1812, mais, pendant vingt ans, la nature de ce corps était restée inconnue. Liebig, il est vrai, l'avait examiné, mais ses expériences, faites sur un composé qui évidemment contenait des substances étrangères, ne pouvaient résoudre le problème. C'est en 1834 que Dumas et Peligot reprirent l'étude de la question. En analysant à plusieurs reprises le corps parfaitement pur, en en déterminant la densité de sa vapeur et surtout en étudiant la manière dont ce liquide se comporte en présence des acides, ils parvinrent à établir, non-seulement la vraie composition, mais aussi le caractère chimique de cette remarquable substance. Ils reconnurent que l'esprit de bois est un corps doué de toutes les propriétés de l'alcool, à quelques modifications près; que c'est, en réalité, un second alcool, différant du premier, du vrai, en ce que l'esprit de bois contient 1 atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène en moins, un alcool qui possède son éther et qui, en se combinant avec les acides, produit une série d'éthers composés, correspondant à ceux dérivés de l'alcool ordinaire; un alcool, enfin, qui produit, lorsqu'on le traite par les agents oxydants, un acide, l'acide formique, exactement comme l'alcool ordinaire se transforme en acide acétique.

Ces travaux, dont les résultats étaient formulés avec une clarté et une précision qui excluaient tous les doutes, venaient à peine d'être terminés lorsque les infatigables investigateurs publièrent un second mémoire sur un sujet semblable.

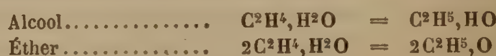
La saponification du blanc de baleine avait fourni à Chevreul un composé solide auquel il avait donné le nom d'éthal, parce que l'analyse avait indiqué une certaine analogie avec l'éther et l'alcool. Dumas et Peligot confirmèrent les résultats de l'analyse de Chevreul, mais, en même temps, ils démontrèrent par des expériences décisives que ce corps est un troisième alcool, se distinguant de l'alcool de bois et de l'alcool de vin par un multiple de la quantité de carbone et d'hydrogène qui les distingue l'un de l'autre. En moins d'une année, un autre terme fut ajouté à la liste. Une substance oléagineuse, extraite de l'esprit de pommes de terre, avait été analysée par Dumas; les expériences de Cahours démontrèrent que c'était un quatrième alcool occupant une place intermédiaire entre l'alcool de vin et l'alcool de blanc de baleine.

Il est difficile pour quelqu'un dont les souvenirs n'embrassent pas cette période déjà éloignée de se représenter l'impression puissante que ces découvertes, se succédant si rapidement, produisirent sur l'esprit des chimistes. On pourrait peut-être la comparer aux impressions du voyageur qui, du sommet d'une montagne, regarde à ses pieds la vallée enveloppée d'un épais brouillard. En vain cherche-t-il à distinguer les grandes lignes de la contrée jusqu'à ce qu'enfin le voile de brume se déchirant, à travers l'éclaircie, il voit apparaître un coin de paysage ensoleillé. Et voici que le rideau de nuages se déchire à une seconde place et à une troisième, puis d'autres parties de la vallée deviennent visibles, en sorte que l'imagination s'aventure à constituer le paysage dans toute sa beauté, bien que les nuages gênent encore la vue en tout sens; telles furent les impressions des chimistes lorsque les quatre alcools, l'un après l'autre, surgirent comme des îles de la mer de l'inconnu. Pendant nombre d'années, ces découvertes restèrent isolées; néanmoins les premiers investigateurs avaient, pour ainsi dire, planté autant de jalons leur permettant de poursuivre leur course.

Toutefois, il serait hors de propos de donner plus de détails; tous les chimistes savent bien que la classification des composés organiques par séries homologues, classification qui a été développée plus tard, principalement par Gerhardt, est fondée sur ces premières études des alcools.

De même, nous devons nous borner à signaler l'influence que ces recherches, et surtout celles relatives aux éthers composés, ont exercée sur le progrès de la chimie organique dans plusieurs autres directions. Quelque temps après que Dumas et Boullay eurent comparé ces corps aux sels d'ammoniaque, les chimistes commencèrent à regarder l'ammoniaque à un nouveau point de vue. Dès 1816, Ampère avait fait observer qu'en admettant un métal hypothétique, en un mot, l'ammonium, dont l'idée avait surgi pour la première fois à l'occasion des expériences de Berzélius et de Pontin sur l'électro-

lyse des sels ammoniacaux, on pouvait établir une analogie parfaite entre ces derniers et les sels des métaux alcalins. Cette conception, qui ne fut guère remarquée d'abord, commençait à attirer l'attention lorsque Mitscherlich eut démontré l'isomorphisme des sels ammoniacaux et des sels potassiques. Mais ce fut seulement en 1835 que, certaines incertitudes relatives à la composition des sels ammoniacaux ayant été levées, la théorie de l'ammonium, entrevue par le génie d'Ampère et défendue ensuite et surtout par Berzélius, commença à prendre racine dans l'esprit des chimistes. Il ne se passa pas longtemps avant que ce changement d'opinion n'eût commencé à réagir sur les idées relatives à la constitution de l'alcool et de l'éther. Dans la même année, Kane suggéra que l'on pouvait supposer dans l'alcool et dans l'éther un composé hypothétique particulier, nommé par lui *Ethérium*, composé provenant de l'union du gaz oléfiant avec l'hydrogène, exactement comme on concevait que l'ammonium était formé par l'association de cet élément avec l'ammoniaque. Il est évident que le développement logique de cette idée aurait conduit au point de vue d'où nous envisageons à présent ces composés :


Alcool.............. $C^2H^4,H^2O = C^2H^5,HO$
Éther............... $2C^2H^4,H^2O = 2C^2H^5,O$

Mais ce n'est pas toujours par le plus court chemin que la science progresse. Liebig adopta l'étherium de Kane, qui prit dès lors le nom d'éthyle, comme un élément constituant de l'alcool et de l'éther; mais, peut-être surtout en conséquence d'un changement dans l'interprétation de la constitution de l'eau, changement qui s'imposait de plus en plus, il abandonna entièrement l'opinion qui avait cours relativement à la relation mutuelle de ces deux composés. Dans sa conception, les molécules d'éther et d'alcool contiennent le même nombre d'atomes de carbone, le premier étant l'oxyde, le second l'oxyde hydraté d'éthyle. Nous ne pouvons pas insister ici sur les puissants arguments que Liebig a présentés en faveur de son opinion, ni signaler les immenses services que l'élaboration complète de sa théorie de l'éthyle a rendus à la science, mais nous ne pouvons oublier l'étrange coïncidence par laquelle, au moment même où l'isolement de l'éthyle par Frankland fournissait, pour ainsi dire, la clef de voûte de cette théorie; les idées de Dumas et Boullay relativement à la relation mutuelle de l'alcool et de l'éther étaient ramenées au premier plan par les recherches classiques de Williamson sur la formation de l'éther et par l'ingénieuse interprétation que Brodie donnait de l'éthyle libre et de l'éthyle combiné. La logique inattaquable de leurs arguments prouvait, sans que la conception de l'éthyle fût modifiée, que la molécule de l'éther contient deux fois autant de carbone que la molécule d'alcool; et c'est ainsi que, dans une certaine mesure, les idées tant de Dumas que de Liebig ont trouvé leur expression dans les théories actuelles relatives à la constitution de ces composés.

Mais l'impulsion que les travaux de Dumas et de Boullay ont donnée aux progrès de la chimie organique est indépendante des opinions contradictoires émises successivement sur la constitution de l'alcool et de l'éther. La théorie de l'éther, proposée par les deux investigateurs, montrait pour la première fois que les réactions accomplies dans le domaine organique de notre science peuvent être représentées par des équations comparables, en netteté et en précision, à celles qu'autrefois on avait considérées comme le privilége de la chimie minérale. C'est à ce point de vue que cette recherche sera toujours classée comme inaugurant une ère nouvelle dans l'histoire de la chimie organique. Il importait comparativement peu que les éthers composés fussent analogues aux sels ammoniacaux ou aux sels potassiques, pourvu qu'il demeurât établi que ces composés se forment et se déforment par les mêmes réactions symétriques qui avaient été si longtemps observées dans la chimie minérale. Une première brèche avait été faite dans la barrière qui avait jusqu'alors séparé les deux chimies, et dont la chute, complète lorsque Vœhler eut accompli sa grande expérience de la synthèse de l'urée, pouvait déjà être pressentie.

Au cours des expériences sur les éthers, esquissées dans les paragraphes qui précèdent, un singulier incident attira l'attention de Dumas sur un ordre de phénomènes parfai-

tement différent, dont l'étude l'occupa pendant nombre d'années et le conduisit enfin à l'une de ses plus belles conceptions : la théorie des substitutions. On le sait généralement : c'est à une soirée des Tuileries que remonte l'origine de cette théorie. Un soir, les visiteurs du palais étaient fortement incommodés par les vapeurs irritantes répandues dans les appartements et provenant évidemment des bougies qui brûlaient avec une flamme fuligineuse. Alexandre Brongniart, en sa qualité de directeur de la manufacture de porcelaine de Sèvres, était regardé comme le chimiste de la maison du roi, et il paraissait naturel qu'il fût consulté sur cette circonstance désagréable. Brongniart chargea son gendre d'analyser les bougies suspectes. Dumas était d'autant plus porté à entreprendre cette recherche, qu'il avait déjà fait quelques expériences dans ce sens, sur l'invitation d'un fabricant, lequel l'avait prié de lui indiquer une méthode pour blanchir certaines espèces de cire qui résistaient aux procédés ordinaires et qui, ainsi, restaient invendables. Dumas n'eut donc pas de peine à trouver l'explication. Les vapeurs irritantes étaient de l'acide chlorhydrique. le fabricant de bougies, fournisseur du palais, s'était servi de cire blanchie au chlore, et la cire avait retenu ce gaz qui, pendant la combustion de la bougie, s'était dégagé sous forme d'acide chlorhydrique. La cause de l'incommodité éprouvée à la soirée de Charles X fut ainsi expliquée d'une façon satisfaisante et le retour de cet inconvénient fut aisément évité. En même temps, il était prouvé expérimentalement que les substances organiques, traitées par le chlore, sont capables de fixer cet élément en quantités trop grandes pour autoriser l'hypothèse d'une contamination accidentelle. Un nouveau champ d'investigation était ainsi ouvert.

Telle est la curieuse origine de la théorie des substitutions. L'incident dont le récit a été fait par Dumas lui-même à l'auteur de cette esquisse est intéressant sous plus d'un rapport. En tout cas, il montre que, comme le Luxembourg, le palais des Tuileries a aussi, indépendamment de ses traditions historiques, ses souvenirs scientifiques. N'est-ce pas singulier? Un rayon de soleil, brillamment réfléchi par les vitres du Luxembourg, est fortuitement observé par Malus à travers une plaque de spath d'Islande, et voici que les phénomènes de la polarisation sont dévoilés : une nouvelle province s'ajoute au domaine de la physique. Des bougies de cire brûlent avec une faible lueur et répandent des vapeurs irritantes dans les salles de bal des Tuileries ; Dumas se trouve amené à étudier l'action du chlore sur les substances organiques, et la nature des combinaisons chimiques devient l'objet de spéculations qui ont exercé pendant nombre d'années et qui exercent encore la plus puissante influence sur les progrès de la chimie.

La section minérale de notre science avait déjà fait des progrès considérables, lorsque, au commencement du second quart de ce siècle, des investigateurs commencèrent à concentrer tous leurs efforts sur l'étude de la chimie organique. Rien de surprenant que les résultats de ces études leur soient apparus sous le même jour auquel ils avaient l'habitude de regarder les phénomènes de la nature inorganique. Il est arrivé ainsi que les opinions généralement acceptées alors sur la construction des combinaisons minérales ont été aussi, naturellement, appliquées à celle des combinaisons organiques. C'était spécialement dans le sens de la théorie électro-chimique, défendue surtout par Berzélius et fondée par lui sur la manière dont les sels minéraux se comportent dans le circuit galvanique, que l'on interprétait le mode de formation des substances organiques. Tous les corps composés étaient regardés comme produits par la juxtaposition de deux corps constituants immédiats, pouvant être composés eux-mêmes, et, dans ce cas, engendrés eux aussi par l'union de deux corps composants. Ce mode de subdivision se continuait, supposait-on, jusqu'à ce qu'on eût enfin atteint des constituants binaires composés d'atomes élémentaires.

Selon cette théorie, chaque élément était doué d'un caractère spécial dit *électro-chimique*, déterminant la manière dont il se comporte chimiquement, et, par suite, influençant aussi le caractère de ses composés. C'était, en outre, ce caractère électro-chimique qui déterminait les constituants particuliers dont, dans un corps complexe, l'élément en question pouvait former partie. On croyait que divers métaux, vu la similitude de leur caractère électro-chimique, étaient capables de former des oxydes de propriétés basiques similaires.

Le caractère électro-chimique de l'hydrogène était regardé comme assez analogue à celui des métaux pour donner au composé oxygéné, l'eau, des propriétés basiques semblables à celles des oxydes métalliques et lui permettant d'entrer, comme ces derniers, en combinaison avec les acides. D'autre part, on pensait que le caractère électro-chimique du chlore se rapprochait de celui de l'oxygène et différait absolument de celui des métaux, et aussi de l'hydrogène; de sorte que la formation de combinaisons à constitution analogue par l'union de l'hydrogène avec certains éléments et du chlore avec les mêmes éléments paraissait absolument impossible. Diamétralement opposées à ces conceptions étaient les vues auxquelles, peu après 1830, Dumas était arrivé par ses recherches, et qu'il fit connaître pour la première fois dans leur ensemble, en publiant, dès 1834, ses expériences sur le chloral, dont je rendrai compte plus loin.

Plusieurs chimistes avaient déjà observé que, pendant la réaction du chlore sur les substances organiques, il se forme de l'acide chlorhydrique et que cet élément est en même temps fixé par elles; Gay-Lussac, spécialement, avait constaté ce fait sur l'acide prussique et même sur la cire, matière des premières expériences de Dumas, qui nous a lui-même révélé ces détails. Cette formation d'acide chlorhydrique et cette fixation de chlore n'avait pas échappé non plus à Faraday, ni à Liebig et Wœhler, qui en ont témoigné. Faraday avait fait cette observation en étudiant la liqueur des Hollandais; elle s'était présentée à Liebig et à Wœhler pendant qu'ils se livraient à leurs célèbres recherches sur l'essence d'amandes amères. Quelques-uns de ces chimistes avaient effectivement signalé que la quantité de chlore fixé était équivalente à la quantité d'hydrogène éliminé. Mais ces observations étaient restées isolées; personne n'avait pensé à les envisager d'un point de vue général, et nous pouvons imaginer l'étrange surprise, voisine de l'incrédulité dédaigneuse, avec laquelle les chimistes écoutèrent Dumas quand il les somma de renoncer à leurs conceptions binaires et de reconnaître la nouvelle doctrine, selon laquelle le chlore est capable de remplacer l'hydrogène, atome par atome, dans les combinaisons organiques. Il est vrai que le phénomène de la substitution, pour lequel l'auteur de la nouvelle théorie proposait le nom de *métalepsis* (μετάληψις, échange), n'est pas invariablement observé dans toute sa pureté; mais les exceptions sont suffisamment expliquées par des circonstances secondaires. Si un composé perd plus d'hydrogène qu'il ne fixe de chlore, il se peut que cet excès d'hydrogène soit éliminé sous forme d'eau; si le gain de chlore est plus grand que la perte d'hydrogène, il se peut que l'acide chlorhydrique engendré reste en combinaison avec le produit de substitution nouvellement formé. On observe aussi, naturellement, des effets analogues, lorsque les substances organiques sont traitées par le brome et l'iode, et même par l'acide nitrique et l'acide sulfurique, dont certains résidus remplacent l'hydrogène, comme font les halogènes élémentaires.

On ne peut s'étonner que des conceptions différant si profondément des notions de l'époque aient d'abord rencontré une opposition violente. Cependant, les chimistes eurent bientôt comme le pressentiment de l'aurore d'un nouveau matin dans leur science. Une nouvelle idée avait pris place dans leur esprit, et cette idée était celle-ci : ce n'est pas tant la qualité des atomes élémentaires unis dans un corps et leur association binaire progressive qui détermine la physionomie chimique d'un composé que le nombre de ces atomes et l'ordre de structure dans lequel ils sont disposés pour former un édifice unitaire. Quoi qu'il en soit, lorsque nous jetons un coup d'œil rétrospectif sur le développement de la science, nous sommes évidemment dans une situation beaucoup plus favorable que ne l'étaient les contemporains de Dumas, il y a cinquante ans, pour apprécier les germes féconds renfermés dans ses idées, et nous sommes certainement plus à même que ne l'étaient des chimistes ayant à rejeter des notions affectionnées, d'admirer la hardiesse, la puissance et la réflexion avec lesquelles, sur une base relativement étroite de données expérimentales, Dumas osa élever la noble structure de ses vastes conceptions. Mais, dans a précoce déduction d'importantes conséquences, pleinement confirmées par des découvertes ultérieures, ce qui se produit souvent dans la science, reconnaissons le génie de celui qui a su les tirer.

Les idées de Dumas, bien que véhémentement attaquées par Berzélius et son école, qui épuisèrent contre elles toutes les ressources de l'argumentation, du mépris et même du ridicule, gagnèrent rapidement du terrain, et déjà, quelques années plus tard, elles commencèrent à prévaloir dans les recherches de la jeune génération de chimistes. Le mouvement reçut une nouvelle impulsion de Laurent, qui, bien que si souvent en désaccord avec Dumas, au point de devenir son adversaire déclaré, surtout par suite de questions de priorité relatives à certaines idées collatérales, a néanmoins, plus que tout autre chimiste, contribué à propager la théorie de la substitution, en amplifiant les conceptions originales et en présentant, dans ses recherches incessantes, des exemples toujours nouveaux et acceptés avec gratitude.

Étudier l'influence que cette théorie a exercée sur le développement des idées chimiques, la rechercher dans ses diverses phases, serait une tâche ardue, mais agréable. Ce travail, cependant, dépasserait les limites de cette Notice, et nous devons nous contenter de citer à grands traits ce dont on peut faire le sujet d'un essai général. C'est spécialement la chimie organique, la mère de cette théorie, qui en a retiré les plus beaux bénéfices, mais la chimie minérale en a aussi grandement profité. Ce fut sous l'influence des idées substitutionnelles que Laurent, rompant entièrement avec les traditions binaires, montra pour la première fois la relation de la potasse avec l'eau, à la lumière de la nouvelle théorie et que, regardant la potasse comme de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome de potassium, il ouvrit une mine de réflexions dont toutes ses richesses ne sont pas encore épuisées. Dans la chimie organique, les idées de substitution sont demeurées et ont prévalu longtemps. Les grandes recherches de Williamson sur l'éthérification, celles de Wurtz et d'autres chimistes, sur les dérivés de l'ammoniaque, et celles de Gerhardt, sur les acides anhydres, recherches qui ont marqué le milieu de ce siècle, étaient essentiellement substitutionnelles dans leur conception, leur exécution et leur exposition. Lorsque, un peu plus tard, Gerhardt, essayant d'exposer toute la série des découvertes chimiques, au jour de ces recherches, établit ses trois types bien connus, sa classification n'a paru que comme une extension de la théorie des substitutions.

Bien que le cadre étroit de ces trois types n'ait pu longtemps contenir la masse toujours croissante des composés nouvellement découverts, bien que l'introduction des types mixtes, due principalement à Kékulé et à Odling, ainsi que l'importante addition du type du gaz des marais, aux types de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'ammoniaque, aient reculé les limites de la conception primitive, ces nouvelles conquêtesn'étaient que le développement ultérieur de la même pensée, et la chimie progressait toujours dans la voie de la théorie substitutionnelle.

Tout le monde se souvient que ces types, tout augmentés qu'ils fussent, se montrèrent bientôt insuffisants pour les accroissements de la science dont ils ne pouvaient recevoir les résultats nombreux et inespérés qu'avec difficulté, par contrainte et avec une incertitude toujours croissante, et que les chimistes, guidés par le génie de Kékulé, qui leur apprit à étudier les attractions spécifiques des atomes élémentaires, furent mis à même d'étudier les combinaisons chimiques sans l'assistance de considérations substitutionnelles ou typiques.

Aujourd'hui encore, toutes les fois que nous étudions le passé et l'avenir d'une combinaison; que nous examinons la longue série de corps reliés les uns aux autres, la manière la plus simple d'envisager les transitions est de les considérer comme des produits de substitution. Si, avec nos vues actuelles, la formation de composés par la substitution du chlore à l'hydrogène nous apparaît si évidente par elle-même, c'etait une noble audace, ne l'oublions pas, que d'avancer cette idée en 1830; et si, aujourd'hui, nous nous réjouissons de la transparence de nos formules de structure, nous ne pouvons les regarder, souvenons-nous en avec reconnaissance, que comme réalisant des conceptions dont Dumas était possédé, il y a un demi-siècle, lorsque, en opposition avec les idées du temps, il insistait sur ce fait, que les substances chimiques doivent leur propriété beaucoup moins à la qualité de leurs atomes élémentaires qu'à l'ordre de position de ces atomes dans le composé, ordre que nos formules s'efforcent de représenter.

Rappelant l'influence de la théorie des substitutions sur les progrès de la chimie, je suis tenté d'insérer ici, entre parenthèses, un *bon mot* de Liebig sur le sujet.

L'Exposition internationale de 1867 avait rassemblé dans la métropole française un grand nombre de chimistes de toutes nations, lesquels furent reçus par leurs collègues d'une façon très-hospitalière. Ce fut à cette occasion que Dumas et Liebig furent de nouveau mis en présence, après une séparation qui avait duré de longues années. A cette époque, l'auteur de cette esquisse eut la bonne fortune de se rencontrer fréquemment avec eux, aux réunions du Conseil des présidents de l'Exposition. La plus grande cordialité régnait entre ces deux chimistes. Il ne se passa pas longtemps avant qu'une occasion se présentât de manifester publiquement les sentiments amicaux dont ils étaient animés. Les chimistes qui ont visité l'Exposition de 1867 se rappelleront certainement le magnifique banquet auquel ils furent conviés par leurs collègues français, aux *Trois Frères provençaux*. Dumas présidait; Liebig était en face de lui. C'était un plaisir difficile à oublier que d'entendre les professions d'estime mutuelle et de bonne camaraderie échangées par les deux antagonistes de jadis qui, au début de leur vie, avaient eu de si fières rencontres. Au cours de la conversation, Dumas demanda à son ancien adversaire comment il se faisait que, pendant plusieurs années, celui-ci se fût adonné presque exclusivement à la chimie agricole.

— « J'ai renoncé à la chimie organique, répondit Liebig, parce qu'avec la théorie des substitutions pour base, l'édifice de la science chimique peut être bâti par des ouvriers : il n'est plus besoin de maîtres. »

Naturellement, personne ne prit au sérieux une boutade d'après-dîner. Néanmoins, la réplique de Liebig montre combien profondément il doit avoir été converti à l'importance de l'interprétation substitutive des phénomènes chimiques.

Naturellement, nous ne pouvons pas entreprendre d'examiner les divers travaux auxiliaires qui servirent à Dumas comme d'échafaudage pendant qu'il édifiait ses conceptions substitutionnelles et typiques; ces travaux s'étendent sur un laps de temps considérable; ils comprennent une grande variété de sujets. Nous ne pouvons pas suivre toutes les sinuosités, toutes les ramifications d'un courant d'idées se répandant et se resserrant selon la nature des obstacles opposés à ses progrès. Tout ce qui nous est possible est de rappeler en quelques mots les expériences qui ont fourni à Dumas ses principaux exemples.

Procédant chronologiquement, nous aurions à rappeler d'abord les expériences de Dumas sur l'essence de cannelle et l'acide cinnamique. L'action du chlore sur l'essence de cannelle donne naissance à un produit de substitution bien défini :

| | |
|---|---|
| Essence de cannelle | $C^9H^8\ O$ |
| Chlorocinnose | $C^9H^4Cl^4O$ |

Ce qui intéresse peut-être encore davantage, c'est que l'essence de cannelle et l'acide cinnamique apparaissent dans ces recherches avec les formules, *mutatis mutandis*, qui sont admises aujourd'hui et qui réfléchissent nettement leurs relations mutuelles :

| | |
|---|---|
| Essence de cannelle | $C^9H^8O$, aldéhyde |
| Acide cinnamique | $C^9H^8O^2$, acide. |

Le gaz oléfiant et l'éther ordinaire fournissent, à leur tour, quelques excellents exemples de substitution :

| | |
|---|---|
| Gaz oléfiant | $C^2H^4$ |
| Gaz oléfiant bichloré | $C^2H^2Cl^2$ |
| Éther | $C^4H^{10}\ O$ |
| Éther tétrachloré | $C^4H^6Cl^4O$ |

Parmi les substances dont l'étude promettait d'élucider les lois de substitution, l'alcool éthylique, plus spécialement, appelait l'attention des chercheurs. Dumas n'hésita pas à aborder ce sujet; mais il fut devancé par Liebig qui, bien que n'étant pas, à cette époque, partisan des opinions de Dumas, avait été conduit aux mêmes recherches, peut-être dans

le dessein de combattre ces opinions. Liebig, on le sait, en étudiant l'action du chlore sur l'alcool, découvrit le chloroforme et le chloral. Ces deux substances qui, depuis que sir James Simpson et Oscar Liebreich ont signalé leurs propriétés physiologiques, sont d'un constant usage pour le soulagement des souffrances humaines, peuvent être, dans un certain sens, regardées comme des enfants de la théorie des substitutions. Mais si Dumas perdit la découverte du chloroforme et du chloral, il eut, en tous cas, la satisfaction d'établir la véritable composition de ces deux corps et de fournir ainsi la clé qui permet d'interpréter correctement la formation du chloral, au moyen de l'alcool, et sa décomposition, d'abord signalée par Liebig, en acide formique et en alcool, quand on le soumet à l'action des alcalis.

Les équations :

$$C^2H^6O + Cl^8 = C^2HCl^3O + 5HCl$$

et :

$$C^2HCl^3O + H^2O = CH^2O^2 + CHCl^3$$

sont de Dumas.

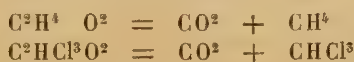
C'est surtout en déterminant les densités de vapeur qu'il réussit à faire connaître la véritable nature de ces composés. Les nouvelles formules qu'il substitua à celles primitivement proposées par Liebig élucidèrent l'ensemble de la recherche, de manière à lever tous les doutes. Liebig avait coutume de dire qu'il était utile d'être corrigé comme il l'avait été par Dumas, relativement à l'interprétation de l'action du chlore sur l'alcool. Plus tard, il citait ce cas pour montrer comment la controverse expérimentale devait être conduite :

« L'étude du chloral par Dumas, disait Liebig, peut parfaitement être citée comme un excellent exemple de la manière dont les erreurs doivent être corrigees. Cette étude m'a convaincu moi-même et, je pense, a convaincu tout le monde, non par le grand nombre de données analytiques opposées aux résultats non moins nombreux que j'avais publiés, mais parce que ces données fournissaient une explication plus simple, tant de la formation que des transformations de la substance en question. A des données analytiques seules, personne, et surtout Dumas, n'aurait attaché la plus légère importance. »

Les recherches susdites ayant prouvé que le chloral était un produit de substitution d'un aldéhyde, — un aldéhyde trichloré, — nous sommes naturellement conduits à jeter un coup d'œil sur un travail qui, plus peut-être que tout autre, a contribué à établir les idées de Dumas dans l'esprit des chimistes. Nous faisons allusion à ses splendides recherches relatives à l'action du chlore sur l'acide acétique. Le beau composé blanc, cristallin, qui se forme, lorsque l'acide acétique glacial est traité par le chlore sous l'influence de la lumière solaire, est de l'acide trichloro-acétique, qui est exactement à l'acide acétique ce que le chloral est à l'aldéhyde.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aldéhyde | $C^2H^4O$ | Acide acétique | $C^2H^4O^2$ |
| Chloral | $C^2HCl^3O$ | Acide trichloro-acétique | $C^2HCl^3O^2$ |

Il conserve toutes les propriétés caractéristiques du composé générateur; ses sels et ses éthers ressemblent beaucoup à ceux de l'acide acétique. Lorsque Berzélius et les champions des théories dualistiques essayèrent de prouver, par des interprétations forcées, que l'acide acétique et l'acide chloracétique diffèrent de constitution, Dumas montra que leurs métamorphoses mêmes sont strictement analogues. Soumis à l'action des alcalis, les deux acides forment de l'acide carbonique accompagné, dans le premier cas, par du gaz des marais et, dans le second cas, par du chloroforme :



$$C^2H^4O^2 = CO^2 + CH^4$$
$$C^2HCl^3O^2 = CO^2 + CHCl^3$$

La formation du gaz des marais et du chloroforme, dans ces deux cas analogues, ne peut laisser aucun doute sur la relation mutuelle entre ces deux substances, la dernière

étant un produit de substitution de la première. Dumas ne trouva non plus aucune difficulté à prouver cette relation par l'expérience directe, car en soumettant du gaz des marais à l'action du chlore, il réussit à transformer le gaz des marais en chloroforme et même en tétrachlorure de carbone :

| | |
|---|---|
| Gaz des marais........................... | $CH^4$ |
| Chloroforme.............................. | $CHCl^3$ |
| Tétrachlorure de carbone ................ | $C\ Cl^4$ |

Des expériences exécutées presque simultanément par Dumas, en collaboration avec Kane, sur la manière dont l'acétone se comporte en présence du chlore, donnèrent des résultats analogues. Il est vrai que les deux chimistes n'obtinrent pas le dernier terme exigé par la théorie, mais seulement un des produits de substitution intermédiaires :

| | |
|---|---|
| Acétone................................ | $C^3H^6\ O$ |
| Tétrachloro-acétone.................... | $C^3H^2Cl^4O$ |

Dans son mémoire sur l'acide chloro-acétique, Dumas mentionne encore la transformation de l'essence d'amandes amères en chlorure de benzoyle comme un bon exemple de phénomènes de substitution :

| | |
|---|---|
| Essence d'amandes amères............ | $C^7H^6\ O$ |
| Chlorure de benzoyle.................. | $C^7H^5ClO$ |

En même temps, il attire l'attention des chimistes sur l'étroite analogie qui existe entre les composés de l'acide acétique et de l'acide benzoïque; il fait entrer dans le tableau hypothétique dressé à cet effet plusieurs substances alors hypothétiques que les progrès de la chimie n'ont pas manqué d'appeler à l'existence.

N'oublions pas, parmi les nombreuses recherches entreprises pour élucider la théorie des substitutions, un travail relatif à l'action que les alcalis exercent sur les alcools et sur les éthers, travail fait en commun par Dumas et Stas. En jetant un coup d'œil sur la formule de l'alcool et sur celle de l'acide acétique, on voit que l'alcool peut être regardé comme un produit de substitution de l'acide acétique, deux atomes d'hydrogène remplaçant un atome d'oxygène :

| | | |
|---|---|---|
| Acide acétique............. | $C^2H^4O^2$ | $= C^2H^4OO$ |
| Alcool .................... | $C^2H^6O$ | $= C^2H^4H^2O$ |

Si l'on suppose que la transformation des deux composés, sous l'influence des alcalis, soit strictement analogue, l'acide carbonique qui, dans le cas de l'acide acétique, est accompagné de gaz des marais, devrait, dans le cas de l'alcool, être remplacé par de l'aldéhyde méthylique :

| | |
|---|---|
| Acide acétique............ | $C^2H^4OO = C^2H^4 + COO$ |
| Alcool.................... | $C^2H^4H^2O = C^2H^4 + CH^2O$ |

L'expérience a donné un résultat différent. Au lieu de gaz des marais, il se dégage de l'hydrogène pur; 1 molécule d'eau participe à la réaction et transforme l'aldéhyde en acide carbonique, qui reste en combinaison avec le gaz des marais :

$$C^2H^6O + H^2O = C^2H^4O^2 + H^4$$

L'acide acétique ainsi engendré se décompose naturellement, quand on chauffe plus fort, en gaz des marais et en acide carbonique.

Les autres alcools se comportent d'une manière absolument analogue. L'alcool amylique venait d'être produit par les recherches de Dumas et par celles de Cahours. On trouve qu'il forme de l'acide valérianique, lequel, jusqu'à ce jour, n'avait été obtenu qu'au moyen de la *valeriana officinalis :*

$$C^5H^{12}O + H^2O = C^5H^{10}O^2 + H^4$$

tandis que l'éthal ou alcool éthylique, isolé, comme nous l'avons signalé dans une partie précédente de cette esquisse, par Dumas et Péligot, au moyen du blanc de baleine, fournit un acide spécial, celui qu'on nomme maintenant acide palmitique :

$$C^{16}H^{34}O + H^2O = C^{16}H^{32}O^2 + H^4$$

La seule exception à la règle est présentée par l'alcool méthylique, qui donne de l'acide oxalique, au lieu de fournir de l'acide formique ; mais on sait, d'après les expériences de Péligot, que l'acide formique, fondu avec de la potasse, est transformé en acide oxalique et en hydrogène :

$$CH^4O + H^2O = CH^2O^2 + H^4$$
$$2CH^2O^2 = C^2H^2O^4 + H^2$$

Dans le même mémoire, Dumas étudie la manière dont se comportent, sous l'influence de la potasse, maints composés, tels que : glycérine, aldéhydes, acétones et éthers composés, étroitement unis aux alcools ; il décrit minutieusement les transformations de ces corps. On trouve un intérêt particulier à remarquer avec quelle rare perspicacité, à une époque où l'on ne connaissait qu'un petit nombre d'alcools, l'auteur prévoit l'importance de cette classe de composés.

« Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est donc enrichir la chimie organique d'une série de produits analogue à celle que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. On sait maintenant, par divers moyens, convertir un alcool en son acide ; la découverte d'un procédé propre à convertir un acide en l'alcool qui lui correspond doit être placée au premier rang parmi les progrès de la chimie organique. La solution de cet important problème ne peut tarder à se présenter à l'activité des chimistes. »

Inutile de rappeler au lecteur chimiste que la prédic- tion ne tarda pas à se vérifier à la lettre.

Nous ne devons pas omettre d'ajouter ici, en manière de parenthèse, que, quelques années plus tard, Dumas revint encore aux acides engendrés par l'oxydation des alcools. Mais, à cette occasion, ce n'est plus la manière dont ces acides dérivent des alcools qui fixe son attention. La simple relation où se trouvent ces acides les uns par rapport aux autres n'a pas échappé à son observation. Pour la première fois, nous entendons parler de la série des acides gras ou *acides aliphatiques*. Dans une partie précédente de cette esquisse, nous avons signalé que les travaux sur les alcools méthylique, amylique et cétylique doivent être considérés comme l'origine de la classification des composés organiques en séries homologues. Dumas a indiqué une très-importante série de cette espèce, lorsqu'en 1843, il a montré qu'entre l'acide formique et l'acide margarique, on peut supposer l'existence d'un nombre d'acides gras, s'élevant jusqu'à quinze, et dont neuf au moins étaient connus alors. Ces acides, différant les uns des autres par une différence élémentaire constante, étaient :

| | |
|---|---|
| Acide formique | $CH^2O^2$ |
| — acétique | $C^2H^4O^2$ |
| — inconnu | $C^3H^6O^2$ |
| — butyrique | $C^4H^8O^2$ |
| — valérique | $C^5H^{10}O^2$ |
| — caproïque | $C^6H^{12}O^2$ |
| — œnanthique | $C^7H^{14}O^2$ |
| — inconnu | $C^8H^{16}O^2$ |
| — caprique (?) | $C^9H^{18}O^2$ |
| — inconnu | $C^{10}H^{20}O^2$ |
| — inconnu | $C^{11}H^{22}O^2$ |
| — laurique | $C^{12}H^{24}O^2$ |
| — inconnu | $C^{13}H^{26}O^2$ |
| — myristique | $C^{14}H^{28}O^2$ |
| — inconnu | $C^{15}H^{30}O^2$ |
| — palmitique | $C^{16}H^{32}O^2$ |
| — margarique | $C^{17}H^{34}O^2$ |

Les points de fusion de ces acides s'élèvent avec le nombre d'atomes de carbone dans leurs molécules ; il n'est pas besoin de mentionner que les termes de la série inconnus à cette époque ont été découverts depuis longtemps.

Pour terminer ce rapide exposé de travaux appuyant par des exemples la théorie des substitutions, nous n'omettrons pas de rappeler, en quelques mots, les recherches de Dumas sur l'indigo, bien que le résultat principal de ces recherches ne se rattache pas immédiatement à la question. Dumas commence par établir définitivement la composition de l'indigo qui avait déjà été correctement analysé par Walter Crum, puis il fixe la relation qui existe entre l'indigo bleu et l'indigo blanc. En vue de déterminer les poids moléculaires des deux indigos, il étudie les sulfacides qui sont engendrés par l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo bleu.

Nous devons à Dumas les formules de l'indigo bleu et de l'indigo blanc ainsi que les formules des sulfacides :

| | |
|---|---|
| Indigo bleu .................... | $C^{16}H^{10}N^2O^2$ |
| Indigo blanc .................... | $C^{16}H^{12}N^2O^2$ |
| Acide sulfopurpurique.......... | $C^{16}H^{10}N^2O^2SO^3$ |
| Acide sulfindigotique........... | $C^{16}H^{10}N^2O^2(SO^3)^2$ |

C'est également à lui que nous devons les formules des acides anilique et carbazotique, appelés maintenant respectivement acides nitrosalicylique et picrique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide anilique........... | $C^7H^5NO^5$ | $= C^7H^5(NO^2)O^3$ | Acide nitrosalicylique |
| Acide carbazotique....... | $C^6H^3N^3O^7$ | $= C^6H^3(NO^2)^3O$ | Trinitrophénol. |

Rappelons particulièrement que quand Laurent eut établi la composition de l'acide carbolique de Runge, nommé par lui phénol, Dumas fut le premier à signaler que l'acide carbazotique ou picrique peut être regardé comme le trinitro-dérivé de l'acide carbolique ou phénol :

| | |
|---|---|
| Phénol............................ | $C^6H^6O$ |
| Acide picrique...................... | $C^6H^3(NO^2)^3O$ |

Le nombre d'éléments au moyen desquels la chimie organique édifie ses combinaisons étant très-restreint, il était tout naturel que, dès le début, on donnât la plus grande attention aux méthodes d'analyse des substances organiques. Aussi, constatons-nous que les chimistes qui dirigèrent la fondation de la chimie organique s'occupèrent aussi d'élaborer les méthodes pour la détermination des éléments des corps de cette catégorie. Il eût été étrange que Liebig et Dumas n'eussent pas compris les premiers l'importance que devait acquérir la chimie organique, importance si glorieusement démontrée depuis par le merveilleux épanouissement de notre science. Il n'y a pas deux chimistes à qui nous soyons plus redevables qu'à Liebig et Dumas du développement de nos méthodes d'analyse des substances organiques, et nous sommes heureux de constater que, dans le langage habituel des chimistes, leurs noms restent associés aux procédés qu'ils ont introduits.

Nous voulons parler de la méthode de Liebig pour déterminer le carbone et l'hydrogène et du procédé de Dumas pour le dosage de l'azote. Ce procédé, dit *procédé volumétrique*, consistant à recueillir sur la potasse, les produits de la combustion, acide carbonique et azote, dans un tube gradué, et à mesurer ainsi l'azote, est si constamment employé que nous n'avons guère besoin d'insister sur son importance. Le principe en est si simple, l'exécution si facile, que les chimistes qui ont l'habitude de s'en servir journellement, oublient presque qu'il ait jamais été inventé. Et cependant que de complications et de modifications toujours changeantes dans les méthodes employées par Dumas et Liebig, lors de leurs premières recherches ! Que de temps ils furent obligés de se reposer sur ce que l'on appelait la méthode qualitative, qui consistait à déterminer le rapport entre les volumes d'azote et d'acide carbonique dégagés pendant la combustion !

Il est intéressant de suivre pas à pas les efforts que fit Dumas pour améliorer cette méthode. Le procédé devenant de moins en moins exact, au fur et à mesure que la proportion d'azote diminue, Dumas n'hésite pas, pour augmenter cette proportion, à convertir les substances selon qu'elles sont des acides ou des bases en sels ammoniacaux ou en nitrates et à les soumettre à la combustion, après les avoir ainsi enrichies en azote. Il est vrai que la méthode de Dumas n'est plus adoptée exclusivement comme elle l'a été longtemps; le procédé par le dosage de l'ammoniaque, de Will et Varrentrapp, s'est élevé à côté d'elle comme un puissant rival; rappelons que, plusieurs années auparavant, Dumas avait adapté lui-même, à des déterminations analytiques, le principe impliqué dans ce procédé. Il avait même calculé la quantité d'azote dans les substances non convertibles en sels ammoniacaux ou en nitrates, en les fondant avec de la potasse et en recueillant sur le mercure l'ammoniaque dégagée. N'oublions pas, enfin, que la méthode volumétrique est d'une application universelle, tandis que le procédé à l'ammoniaque est inapplicable dans bien des cas.

Il est tout naturel qu'en parlant des méthodes employées pour déterminer la composition des substances organiques, nous rappelions ici les services que Dumas a rendus à l'analyse organique en révisant conjointement avec Stas, le poids atomique du carbone. Dumas et d'autres chimistes avaient observé que la quantité totale de carbone et d'hydrogène obtenue par la combustion des hydrocarbures riches en carbone, dépassait presque toujours, et d'une manière appréciable, le poids de la substance brûlée. Ce fut l'origine de cette révision. Comment expliquer cet excès? Y avait-il une erreur constante dans la méthode d'analyse? Ou bien la composition de l'eau avait-elle été mal déterminée? Des expériences faites par les investigateurs semblèrent répondre négativement à ces deux questions. Ainsi la solution de la difficulté se présentait d'elle-même; elle consistait à supposer que le poids atomique du carbone avait été fixé d'une manière inexacte. C'est ainsi que les investigateurs, pour trouver le vrai poids de l'atome de carbone, s'occupèrent de déterminer directement, en prenant toutes les précautions possibles, la proportion en poids selon laquelle le carbone s'unit à l'oxygène.

A cet effet, ils brûlèrent dans un courant d'oxygène sec du graphite natif et du graphite artificiel ainsi que des diamants. Ils arrivèrent au nombre 12, au lieu de 12.24 — nombre adopté par Berzélius. De nombreuses analyses de substances dont la constitution atomique ne pouvait être mise en doute, benzine, naphtaline, acides benzoïque et cinnamique, camphre, etc., analyses faites avec le plus grand soin, vinrent démontrer que l'ancien nombre était inadmissible et corroborer la nouvelle valeur.

Pourquoi, malgré l'emploi d'un poids atomique trop fort, les erreurs de dosage du carbone n'étaient-elles pas toujours manifestes? On pouvait l'expliquer en supposant que la combustion dans l'analyse organique n'était jamais absolument parfaite. On pouvait supposer aussi que le courant gazeux, en traversant la potasse de l'appareil à boules, provoquait l'évaporation de petites quantités d'eau.

Le travail de Dumas et Stas sera toujours regardé comme un modèle de recherches expérimentales; leur poids atomique du carbone a été depuis lors adopté universellement.

Les résultats de cette recherche conduisaient naturellement aussi à une révision du poids atomique de l'oxygène, en d'autres termes à une révision de la composition de l'eau.

Ce travail paraissait d'autant plus désirable que les chimistes, à cette époque, commençaient généralement à employer comme unité le poids atomique de l'hydrogène, au lieu de celui de l'oxygène qui avait été employé d'abord. La composition volumétrique de l'eau était déjà connue exactement. Je rappellerai que Lavoisier et Meunier avaient été conduits par leurs expériences à considérer l'eau comme formée par l'union de 100 volumes d'oxygène avec 192 volumes d'hydrogène; Fourcroy, Vauquelin et Séguin avaient trouvé, par leurs expériences ultérieures, la proportion de 105 pour 200; mais la simple

proportion de 1 : 2 ne se présentait pas à l'esprit de ces chimistes; il était réservé à Gay-Lussac et à Humboldt de la reconnaître un peu plus tard.

La composition volumétrique ayant été mise hors de doute, il était facile de calculer la composition pondérale, en supposant que les densités des deux constituants gazeux eussent été fixés exactement. D'unautre côté, les densités de ces gaz pouvaient être déterminées pourvu que la composition pondérale de l'eau eût été fixée avec soin. A l'époque dont nous parlons (en 1842), on croyait, sur l'autorité de Berzélius, que 100 parties pondérales d'oxygène s'unissaient avec 12parties.479 d'hydrogène, et que la densité de l'oxygène était 15.973, celle de l'hydrogène étant 1. Était-il légitime de simplifier la proportion suggérée par ces nombres? L'expérience seule pouvait fournir la réponse à cette question. Des expériences faites par Dumas sur des dimensions qui n'avaient pas encore été atteintes, expériences consistant à réduire de grandes quantités d'oxyde de cuivre (il en employa de 300 à 900 grammes) et à déterminer l'oxygène fourni par l'oxyde ainsi que l'eau formée, montrèrent que le poids du volume de l'oxygène est exactement 16; c'est ainsi que les nombres fondamentaux 1.12 et 16 pour l'hydrogène, le carbone et l'oxygène, furent désormais une acquisition inaliénable de la philosophie chimique.

Dumas fut conduit, il est vrai, près de trente ans plus tard, à revenir sur ce sujet, par quelques assertions de Dubrunfaut, lequel croyait avoir prouvé que le carbone ne pouvait être brûlé par l'oxygène qu'en présence de l'eau, et, par conséquent, que l'oxygène, jusqu'alors considéré comme sec, contenait encore des quantités d'eau appréciables. Répétant la combustion du carbone dans l'oxygène, avec les plus grandes précautions, Dumas trouva, il est vrai, qu'il est presque impossible d'enlever les dernières traces d'humidité de l'oxygène, mais qu'elles sont infiniment moindres que celles accusées par les expériences de Dubrunfaut et qu'elles n'affectent, en aucune façon, le résultat obtenu par le travail fait avec Stas pour le poids atomique du carbone.

Les corrections, auxquelles les expériences déjà mentionnées avaient conduit relativement à la composition de l'acide carbonique et de l'eau, suggérèrent aussi l'idée d'analyser à nouveau l'air atmosphérique. Dumas entreprit cette recherche en commun avec son ami Boussingault. La méthode adoptée était exclusivement pondérale. De l'air atmosphérique sec fut conduit lentement, à travers un tube contenant du cuivre incandescent, et reçu dans un grand ballon de verre dans lequel on avait fait le vide au moyen de la machine pneumatique. L'augmentation de poids du cuivre donna l'oxygène en poids, tandis que l'azote du globe était pesé directement. Les deux chimistes trouvèrent ainsi que 100 parties pondérales d'air contiennent 23 parties pondérales d'oxygène et 77 parties pondérales d'azote. Mais en calculant avec les densités, admises alors pour l'oxygène et l'azote, la composition de l'air en volume, ils arrivèrent à une différence appréciable.

Si $a$ et $b$ représentent respectivement les densités rapportées à l'air, de l'oxygène et de l'azote, on a évidemment :

$$\frac{23}{a} + \frac{77}{b} = 100$$

En substituant à $a$ et $b$ les valeurs généralement adoptées alors, ils trouvèrent

$$\frac{23}{1.1026} + \frac{77}{0.976} = 99.76$$

et furent ainsi conduits à supposer que ces densités étaient incorrectes. De nouvelles expériences, exécutées avec le soin le plus scrupuleux, leur fournirent les valeurs modifiées 1.1057 et 0.972, qui satisfaisaient très-approximativement à l'équation :

$$\frac{23}{1.1057} + \frac{77}{0.972} = 100.02$$

La composition de l'air, à laquelle arrivent ainsi Dumas et Boussingault, est :

| | En poids. | En volume. |
|---|---|---|
| Oxygène................. | 23 | 20.81 |
| Azote.................... | 77 | 79.19 |
| | 100 | 100.00 |

Ces résultats furent obtenus à Paris. On sait que les expériences faites simultanément par Stas à Bruxelles, par Marignac à Genève, par Brunner à Berne, par Lewy à Copenhague et par Derver à Groningen, opérant tous par la même méthode, ont donné des valeurs concordantes à très-peu près.

La rectification du poids atomique du carbone et les travaux qui s'y rattachent plus immédiatement doivent être regardés comme le prélude des longues séries de recherches de Dumas sur les poids atomiques des éléments.

La plupart de ces recherches ont été publiées à une période ultérieure (de 1858 à 1860), et elles occupent évidemment l'auteur aujourd'hui encore ; le plus récent mémoire (il offre un très-grand intérêt) ayant été publié en 1878.

Berzélius, qui consacra tant d'années de sa vie à la détermination exacte de ces poids, ne pouvait se persuader que les relations numériques de ces valeurs indiquassent une connexion intime entre les éléments, une commune origine pour ainsi dire. Il pensait que ces relations apparentes disparaîtraient de plus en plus au fur et à mesure que les poids atomiques seraient mieux déterminés. Pour lui, il existait autant de formes de la matière qu'il y a d'éléments ; à ses yeux, les molécules des différents éléments n'avaient rien de commun, si ce n'est leur inaltérabilité et leur éternelle existence.

D'autre part, Prout avait signalé que, le poids atomique de l'hydrogène étant pris pour unité, beaucoup de poids des autres atomes élémentaires sont des multiples, par des nombres entiers, du poids atomique de l'hydrogène, fait qui paraît annoncer l'existence de ce qu'on pourrait appeler une matière primordiale, se présentant à différentes phases de condensation ; chacune de ces phases correspondant à un de nos éléments. A vrai dire, lorsque les physiciens ont établi *l'unité de la force,* en montrant que la chaleur, l'électricité, le magnétisme, etc., ne sont que des manifestations du même agent, manifestations différant les unes des autres, mais convertibles les unes en les autres, ne peut-on pas s'attendre à ce que les chimistes réussissent à prouver expérimentalement que les diverses espèces de substances regardées comme des corps simples soient transformables les unes en les autres, démontrant ainsi *l'unité de la matière?* Les éléments de la chimie minérale deviendraient ainsi comparables aux radicaux de la chimie organique qui les contiennent ; les premiers, étant plus stables, étant indécomposables au temps présent, ne différeraient des seconds que par ces caractères.

Inutile d'insister sur la fascination que cette idée exerçait sur des esprits spéculatifs ; nous ne sommes pas surpris que Dumas se sentît attiré vers l'examen de l'hypothèse de Prout, affectant si profondément les fondements mêmes de la philosophie chimique.

Les poids atomiques de tous les éléments sont-ils bien des multiples du poids atomique de l'hydrogène? Telle est, naturellement, la question qui se posait d'abord? mais d'autres questions se rattachaient étroitement à la première. Quand on compare les poids atomiques de trois éléments formant un groupe naturel, le poids atomique du terme intermédiaire est-il exactement la moyenne arithmétique des poids des termes extrêmes? Existe-il, entre les poids atomiques des éléments, des différences constantes, semblables à celles qui se présentent quand on compare les divers termes d'une série de composés organiques homologues?

Telles sont quelques-unes des questions examinées tour à tour par Dumas. Ses recherches, il est vrai, ont dévoilé ou élucidé un certain nombre de relations jusqu'alors inobservées ou imparfaitement indiquées, relations qui certainement recevront quelque jour une interprétation bien nette, lorsque la clé de cet ordre de phénomènes aura été trouvée. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas assez simples et assez compactes pour qu'on puisse les faire entrer dans le cadre étroit de cette notice. Il suffira d'en présenter quelques fragments pour fournir au lecteur un aperçu de l'ampleur et de la variété de ces re-

cherches. Elles n'embrassent pas moins de *trente* éléments, ou la moitié environ de ceux qui étaient connus alors ; le nombre des expériences faites pour en fixer le poids atomique se rapproche de deux cents ; de sorte qu'en moyenne six analyses séparées furent faites dans chaque cas.

Ces déterminations prouvent que l'hypothèse de Prout est loin de se vérifier en tout cas ; que, cependant, les poids atomiques de *vingt-deux* éléments sont des multiples, par des nombres entiers, du poids atomique de l'hydrogène, tandis que les poids atomiques de *sept* éléments sont les multiples de la moitié de cette valeur, et les poids atomiques de *trois* éléments, des multiples d'un quart de cette valeur.

Quant à l'idée d'après laquelle les poids atomiques des éléments intermédiaires seraient exprimés par la moyenne arithmétique des poids atomiques des éléments analogues, elle ne peut pas non plus être regardée comme strictement correcte. Elle est vraie pour le lithium (7), le sodium (23) et le potassium (39) ; mais évidemment elle ne peut être maintenue pour le chlore (35.5), le brôme (80) et l'iode (127), la moyenne arithmétique $\frac{35.5 + 127}{2} = 81.25$, différant, d'une façon très-appréciable, du poids atomique déterminé expérimentalement.

Enfin, ces recherches montrent d'une manière évidente que, entre les poids atomiques des éléments, il existe des différences ressemblant à celles que présentent les poids moléculaires des composés homologues dans la chimie organique. On peut citer, comme exemple de ce fait, les éléments suivants :

| | |
|---|---|
| Lithium | 7 |
| Sodium | $7 + 1 \times 16 = 23$ |
| Potassium | $7 + 2 \times 16 = 39$ |
| Oxygène | 16 |
| Soufre | $16 + 1 \times 16 = 32$ |
| Sélénium | $16 + 4 \times 16 = 80$ (78) |
| Tellure | $16 + 7 \times 16 = 128$ |
| Magnésium | 24 |
| Calcium | $24 + 1 \times 16 = 40$ |
| Strontium | $24 + 4 \times 16 = 88$ (87.2) |
| Baryum | $24 + 7 \times 16 = 136$ (137.2) |

On sait qu'un grand nombre des poids atomiques de Dumas ont été depuis légèremen modifiés par les recherches classiques de Stas sur le même sujet, et que, par suite, l'hypothèse de Prout a perdu beaucoup de ses partisans. La question, cependant, est encore ouverte, et il faut mentionner spécialement que Dumas a prouvé dernièrement, par une série d'expériences indiscutables, ce fait très-important et absolument inattendu : l'argent, à l'état solide, occlut des quantités très-appréciables d'oxygène, qui sont mises en liberté lorsque le métal est chauffé à une haute température, pendant quelque temps, dans le vide. L'argent ayant été le point de départ de la détermination d'un grand nombre de poids atomiques, il est évident que toutes ces expériences doivent être répétées avant que l'on ne puisse considérer la question comme définitivement tranchée.

Les principales recherches de Dumas en chimie organique ont été mentionnées en connexion avec sa théorie des substitutions. Il y a cependant quelques recherches que nous devons encore rappeler, et, en premier lieu, ses expériences sur les nitriles. On savait depuis longtemps que l'innocent formiate d'ammonium, par perte des éléments de l'eau, se transforme en un poison des plus violents, l'acide prussique, et, dès 1832, Pelouze avait signalé que ce dernier, en fixant de l'eau, peut régénérer le sel ammoniacal de l'acide formique. Ces expériences le conduisirent à étudier aussi les éthers de l'acide cyanhydrique et plus spécialement le cyanure d'éthyle, dont la découverte avait failli lui coûter la vie. Cependant il ne s'avisa pas de faire réagir l'eau sur cet éther, de manière à engendrer un sel d'ammonium analogue au formiate d'ammonium. Il peut

paraître singulier qu'une expérience qui, naturellement, se présentait d'elle-même ait été omise. Mais nous ne devons pas oublier que ces recherches appartiennent à une époque déjà éloignée, à laquelle les chimistes n'avaient qu'un faible pressentiment des séries homologues qui nous sont si familières. On se fera une idée des immenses étapes que la chimie organique avait encore à franchir, en réfléchissant que nombre d'années devaient encore s'écouler avant que l'on n'arrivât à reconnaître la généralité de cette réaction dont nous avons fait depuis un usage si étendu dans les départements les plus variés de la science. En 1844, Fehling découvrit le benzo-nitrile; mais ce fut seulement en 1847 que toute l'importance de la réaction fut signalée en différents endroits. D'abord Kolbe et Frankland montrèrent que le cyanure d'éthyle, en fixant les éléments de l'eau, forme l'homologue supérieur de l'acide formique, homologue alors appelé acide métacétique; quelque temps après, Dumas prouva que l'acétate d'ammonium, soumis à des agents puissants de déshydratation tels que l'anhydride phosphorique, est transformé en cyanure de méthyle, identique à tous égards avec celui obtenu par l'action du sulfate de méthyle sur le cyanure de potassium. Dumas continua ensuite ces recherches en collaboration avec Malaguti et Leblanc; il montra que l'amide convient même mieux que le sel d'ammonium pour la préparation des nitriles, et il répéta l'expérience plus spécialement avec les dérivés de l'acide propionique et de l'acide valérique. C'est à cette occasion que l'expression « acide propionique » apparut pour la première fois. Ce nom fut donné par Dumas à la substance qui était appelée précédemment « acide métacétique ». Elle se sépare, sous forme d'une couche oléagineuse, au-dessus de sa solution aqueuse saturée (propriété qui n'appartient ni à l'acide formique ni à l'acide acétique) et peut, par conséquent, être regardée comme le premier des acides gras (πρὸ et πίων). On le sait: c'est de l'expression acide propionique que les trois séries du carbone ont reçu leur nom.

En esquissant la première partie des travaux scientifiques de Dumas, nous avions à signaler les importantes recherches physiologiques qu'il avait faites à Genève, en collaboration avec Prévost. Nous avons vu que Dumas, après avoir quitté cette ville, porta de plus en plus son attention sur les recherches chimiques et physiques, et que le milieu où il se trouvait à Paris fut pour beaucoup dans ce changement. Il eût été étonnant que les études des premiers jours ne l'eussent pas occupé pendant l'âge mûr. En effet, nous le trouvons, à plusieurs reprises, se livrant encore à des recherches de chimie physiologique, plus spécialement lorsque, après la mort de Deyeux, il eut accepté les fonctions de professeur de chimie à l'École de médecine. En conséquence de conceptions générales relatives aux liens de connexion entre la vie végétale et la vie animale, conceptions avancées simultanément par Liebig en Allemagne ainsi que par Dumas et Boussingault en France (nous y reviendrons plus loin), les chimistes faisaient alors de grands efforts pour établir l'identité de composition des corps neutres azotés existant dans l'organisme végétal et dans l'organisme animal et pour prouver ainsi que la plante fournit à l'animal les matières toutes formées que celui-ci exige pour sa nutrition. Aussi nombre des recherches analytiques de cette période avaient-elles ce but. En France, la question fut étudiée par Dumas et Cahours, qui, en 1843, publièrent une grande série de recherches sur ce sujet. Leurs nombreuses déterminations analytiques les conduisirent aux conclusions suivantes : L'albumine de tous les animaux a la même composition; l'albumine végétale diffère de l'albumine animale en ce que la première contient de l'alcali libre; la caséine du lait des herbivores a à peu près la même composition que l'albumine; la caséine du lait féminin diffère de l'albumine par quelques propriétés, mais possède à peu près la même composition. Le sang de bœuf et la farine contiennent une substance absolument identique à la caséine du lait. Les différentes variétés de caséine sont donc isomères avec l'albumine. La légumine, principe azoté, neutre, des plantes légumineuses, n'est pas, comme l'assuraient d'autres chimistes, identique à l'albumine, bien que la légumine puisse être convertie par l'acide chlorhydrique en un corps semblable à l'albumine. La fibrine du sang, traitée par l'acide chlorhydrique, forme un produit identique de composition avec l'albumine et la caséine, et, par suite, se comportant comme ces deux substances lorsqu'on le soumet à l'action du suc gastrique.

L'examen comparatif du lait de plusieurs animaux se rattache étroitement à ces recherches. Dumas montre que le sucre, invariablement présent dans le lait des herbivores et absent dans celui des carnivores, peut apparaître dans le lait de ces derniers sous l'influence d'un changement de régime. Le sucre ne pouvait être trouvé dans le lait de chiens nourris exclusivement de viande; mais quand du pain ou d'autres substances contenant de l'amidon étaient substitués à la viande, il était facile d'y déceler la présence du sucre.

Cependant, on ne doit pas oublier de dire que des expériences, exécutées selon les méthodes les plus délicates dont dispose la physiologie moderne, ne permettent pas de mettre en doute plus longtemps la présence de quantités de sucre appréciables dans le lait d'animaux nourris exclusivement de viande.

Dumas trouva qu'avec l'apparition du sucre dans le lait la quantité de graisse et d'albumine diminue.

Dumas annonça aussi que le lait de chien diffère, en quelques points, du lait des herbivores; le lait de chien, par exemple, est coagulé par la chaleur. Toutefois, la différence ne peut être attribuée à une particularité de la caséine, car cette substance a exactement la même composition et les mêmes propriétés que la caséine contenue dans le lait des herbivores.

Il n'était pas probable que Dumas reprît ses recherches chimico-physiologiques sans revenir aussi à l'étude du sang. Il est très-difficile de séparer des corpuscules du sang la fibrine et l'albumine et de préparer ces corpuscules à l'état de pureté. Berzélius et Müller avaient annoncé que le sang défibriné, additionné de sel de Glauber, abandonne sur le filtre les corpuscules, inaltérés. Dumas trouva que, même quand on adopte ce procédé, les corpuscules se décomposent souvent et que le sang prend une teinte vineuse. Cependant on peut éviter entièrement cet inconvénient, en faisant passer un courant d'oxygène dans le liquide, pendant la filtration, et en plaçant ainsi les corpuscules dans les conditions que leur offre le sang artériel.

Ce phénomène semble indiquer que les corpuscules sont doués d'une sorte de respiration, entravée quand la membrane qui les enclôt est lésée. Il faut donc avoir grand soin, en étudiant les corpuscules, de les maintenir intacts. Selon Dumas, beaucoup de sels, tels que le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le chlorure d'ammonium, peuvent attaquer les corpuscules, tandis que d'autres sels, tels que le sulfate et le phosphate de sodium, le sel de la Rochelle, etc., sont sans action. Des expériences plus récentes semblent indiquer que, indépendamment de la nature des sels, l'état de concentration des solutions exerce une influence importante sur ces réactions. Il est facile de s'assurer que les corpuscules du sang sont intacts: exposés à l'action de l'oxygène, ils prennent la coloration rouge vif qui caractérise le sang artériel.

L'analyse chimique des corpuscules du sang conduisit Dumas à les ranger parmi les composés protéiques; il attribuait à la matière colorante qui se trouve dans les globules l'excès de carbone qu'ils présentent quand on les compare à l'albumine et à la caséine. Des expériences récentes démontrent d'une manière certaine, on le sait, que les corpuscules du sang ne sont pas une substance homogène, car ils contiennent de la lécithine, de la cholestérine et des sels organiques, indépendamment des protéides (hémoglobine et albumine) dont ils sont composés.

Dumas, en se livrant à ces recherches de chimie physiologique, fut naturellement conduit à étudier la formation de la graisse, question qui était alors à l'ordre du jour parmi les chimistes. Pour le plus grand nombre et notamment pour Dumas, Boussingault et Payen, la graisse qui s'accumule dans le corps animal était fournie toute formée par la plante, exactement à l'instar des constituants azotés, et une série d'expériences accomplies par eux sembla appuyer cette opinion. Liebig, d'autre part, soutenait que l'organisme animal était doué de la faculté de convertir les hydrates de carbone de la nourriture consommée, plus spécialement l'amidon et le sucre, en graisse.

Un appel à l'expérience avait, on le sait, résolu la question en faveur de Liebig. Les chimistes français, il est vrai, croyaient avoir démontré que les plantes contenaient assez

de corps semblables aux graisses, — substances solubles dans l'éther, — pour expliquer la présence de la graisse chez les animaux qui consomment ces plantes. Cependant Liebig, reprenant cette recherche, montra que la quantité de corps gras contenue dans la nourriture végétale, tout en étant bien supérieure à ce que l'on avait cru jusqu'alors, était insuffisante pour rendre compte de l'énorme quantité de matière adipeuse déposée dans les tissus des oies grasses et des porcs nourris exclusivement de matières végétales.

Les splendides recherches de Brodie venaient de dévoiler la nature de la cire d'abeille et de prouver qu'elle consiste presque exclusivement en corps aliphatiques : acide cérotique et acide myricylique. Une question se présentait : à l'aide de quelle matière les abeilles élaborent-elles ces substances? Dumas, conjointement avec son ami Milne-Edwards, répondit à cette question. Il montra que les abeilles, tout en se nourrissant exclusivement de miel, ne perdaient pas le pouvoir de faire de la cire. Il est vrai que la théorie primitivement proposée par Swammerdam, Maraldi et Réaumur, théorie selon laquelle les abeilles extraient la cire des plantes en même temps que la nourriture qu'elles récoltent, avait déjà été ébranlée par Huber, puis par Gundelach. Mais ces investigateurs n'avaient pas fourni de résultats tout à fait décisifs, car ils avaient oublié de déterminer la quantité de cire contenue dans le miel et la quantité de substances cireuses qui se trouvait chez les abeilles sur lesquelles ils avaient opéré. Ces quantités étant déduites de la quantité de cire produite, il restait un très-grand excédant dont on ne pouvait expliquer la formation qu'en admettant la conversion du sucre en cire dans le corps des abeilles.

En même temps que Dumas et Milne-Edwards se livraient à cette recherche, Pelouze (rappeler ce fait n'est pas sans intérêt) fournissait une autre démonstration très-frappante de la possibilité de convertir le sucre en graisse et prouvait que le sucre, fermentant sous l'influence de la caséine, se transforme facilement en acide butyrique.

Il est un dernier travail étendu que nous devons citer avant de quitter les recherches expérimentales de Dumas. Nous voulons parler de ses recherches sur la fermentation alcoolique, publiées en 1872.

On sait que quatre explications du phénomène ont été proposées :

1° La théorie physiologique qui regarde la fermentation comme la conséquence de la vie des cellules du ferment et comme résultant des fonctions de ces organismes;

2° La théorie qui attribue la destruction du sucre à l'action du liquide contenu dans les cellules et exsudant dans la solution de sucre;

3° La théorie de Berzélius, qui considère la fermentation comme produite par des forces catalytiques, c'est-à-dire par action de contact;

4° La théorie de Liebig, qui regarde ce phénomène comme une décomposition chimique produite par l'influence qu'exerce le ferment qui subit la putréfaction.

Nous devons nous borner à énoncer les conclusions auxquelles Dumas est arrivé par ses expériences.

En ce qui concerne l'opinion de Liebig, elle est contredite par les faits suivants :

Les actions chimiques développées dans les liquides sucrés sont incapables de transformer le sucre en alcool et en acide carbonique. Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont pas transmis à des distances sensibles à travers des liquides aqueux, oléagineux ou métalliques, ou à travers de minces membranes; dans des liquides surperposés, elles ne passent même pas d'une couche à l'autre.

Quant à l'opinion de Berzélius, elle ne peut être maintenue devant ce simple fait : en présence de certains sels, le sucre, le ferment et l'eau peuvent rester en contact sans qu'il se produise de fermentation.

La fermentation, sous sa forme la plus simple, c'est-à-dire celle qui se présente lorsque du sucre, de l'eau et le ferment se trouvent seuls en présence, constitue un phénomène qui, vu les innombrables centres d'attraction le déterminant, peut être examiné et mesuré comme une réaction chimique ordinaire. Sa durée est exactement proportionnée à la quantité de sucre présent dans le liquide. Elle procède beaucoup plus lentement dans

l'obscurité et dans le vide. Elle donne lieu à des phénomènes, non d'oxydation, mais d'hydrogénation; le soufre, mêlé aux liquides qui fermentent, est transformé en acide sulfhydrique. Les gaz neutres n'exercent pas d'influence sur la fermentation. L'action des acides, des bases et des sels sur les ferments est accélératrice, retardatrice, perturbatrice ou destructive; mais les cas dans lesquels il y a accélération sont bien rares. Les acides très-dilués, en quantités modérées, n'affectent pas la fermentation; en plus grandes proportions, ils la suppriment. Les carbonates alcalins, à moins qu'ils ne se trouvent en très-grandes quantités, n'entravent pas la fermentation. La plupart des sels sont sans effet, mais il y a quelques sels, comme le silicate de potassium et le borate de sodium, qui coagulent le ferment (levûre) et arrêtent ainsi entièrement la fermentation.

La fermentation alcoolique, selon Dumas, peut être étudiée comme tout autre phénomène chimique. Les agents chimiques, bien qu'incapables de la produire, sont capables d'en modifier les résultats. Les chimistes qui l'attribuent à un organisme, à la levûre, par exemple, peuvent largement admettre, néanmoins, que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique est un phénomène purement chimique, mais un phénomène chimique déterminé par des forces vitales et non exclusivement par des forces chimiques et physiques.

Les faits énumérés ont tous été établis par l'étude de la levûre de bière, qui peut être considérée comme le type des ferments capables de se reproduire, pourvu que le liquide en fermentation présente les conditions nécessaires. Mais il y a des ferments qui se détruisent complétement dans leur propre travail : telle la diastase. Dumas a communiqué aussi quelques observations très-intéressantes concernant le second groupe de ferments. Il a trouvé que le borax détruit le pouvoir fermentatif non-seulement de la levûre, mais aussi de la diastase, de la synaptase et même de la myrosine, l'effet obtenu étant dû probablement à l'action dissolvante que le borax exerce à l'égard des corps organiques. Ainsi, Dumas a signalé que la pellicule de l'œuf, par exemple, se dissout facilement dans une dissolution de borax de concentration moyenne.

Les expériences sur la fermentation appartiennent aux dernières études que Dumas ait publiées. L'important mémoire sur l'occlusion de l'oxygène dans l'argent, communiqué à l'Institut, l'année dernière, 1878, a été déjà rapidement mentionné.

Dans les pages précédentes, nous avons tâché d'esquisser les plus importantes des recherches nombreuses et variées que Dumas a faites en chimie et en physiologie, et d'en marquer l'influence sur les progrès de la science. Nul besoin de dire que nombre de recherches secondaires ont été passées sous silence, mais nous devons au moins rappeler quelques-uns des sujets traités.

Les chlorures se dissolvent-ils tels quels? Les causes de l'isomérisme, le dégagement de lumière pendant la désagrégation de l'acide borique fondu, le gaz qui s'échappe du sel de roche décrépitant au contact de l'eau, la détermination de la chaleur spécifique, la composition de la liqueur fumante de Cadet (alkarsine), pour laquelle il a proposé la formule corroborée depuis par les travaux de Bunsen, les chlorures de soufre, les composés du phosphore, et notamment les corps composés de phosphore et d'hydrogène; la manière dont se comporte le protoxyde d'azote liquide, les diverses variétés d'or fulminant produites par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure et sur le trioxyde d'or, les composés du chlorure d'étain et du soufre, la composition des plus notables variétés de verre qui se rencontrent dans le commerce, l'analyse du minium, la préparation du calcium par l'action du sodium sur l'iodure de calcium, laquelle présenta à Dumas l'occasion de signaler l'importance d'opérer en vase clos sous pression, et finalement, en collaboration avec Grellet, le traitement des minerais de fer, et, avec Persoz, la composition des peintures murales exécutées au XIIIe siècle : voilà quelques-uns des sujets de chimie générale et de chimie minérale qui, avec le temps, ont absorbé son attention.

Parmi les recherches exécutées dans le domaine de la chimie organique, les expériences sur la composition des alcaloïdes organiques, poursuivies de concert avec Pelletier, au

début de la carrière de Dumas; l'analyse de la cérosine, de la naphtaline et de la paranaphtaline, de l'essence de moutarde, de l'orcine et de l'orcéine, des acides hippurique et sébacique; la densité de vapeur anormale de l'acide acétique, les produits de la distillation sèche de la résine, rétinaphte et rétinilène; la constitution de quelques acides organiques importants tels que l'acide tartrique et l'acide citrique; en dernier lieu, non moindres les longues recherches sur les substances végétales connexes avec le camphre et avec quelques huiles essentielles, peuvent être enfin rappelées.

Quiconque n'eût pas, comme Dumas, fait le plus précieux usage de la poussière d'or du temps, n'aurait pu embrasser la diversité de travaux dont nous avons ébauché l'image. Dumas ne cesse jamais de travailler: si ce n'est au laboratoire, c'est ailleurs. Même lorsqu'il voyage pour sa santé ou pour son plaisir, son esprit est courbé sur l'observation chimique, et plus d'une fleur cueillie sur le bord du chemin, pour ainsi dire, est la récompense d'efforts incessants consacrés à la science.

En 1839, Dumas voyageait en Suisse. A Berne, il rendit visite à M. Pagenstecher, pharmacien de cette ville, qui consacrait ses loisirs à l'étude des substances végétales. M. Pagenstecher fit voir à Dumas, parmi d'autres composés extraits des plantes, une huile essentielle qu'il avait obtenue en distillant à la vapeur des fleurs de *Spiræa ulmaria*.

L'odeur caractéristique de cette essence rappela immédiatement à Dumas l'hydrure de salicyle, que Piria venait de découvrir dans le laboratoire de Dumas lui-même en étudiant l'action du bichromate de potassium sur la salicine. Il eut la bonne fortune de prouver, par quelques expériences décisives, l'identité absolue du produit naturel et du produit artificiel, et d'associer ainsi son nom à l'histoire récente de l'aldéhyde salicylique, lequel, grâce à de nombreux travaux ultérieurs qui en ont signalé la présence dans les larves de *Chrysomela populi*, et ont fourni le moyen de le préparer à l'aide du phénol et du chloroforme, ainsi que de le transformer en coumarine, est devenu depuis longtemps un des produits les plus importants de la chimie organique.

A une période ultérieure (en 1846), une visite à Aix-les-Bains, en Savoie, fournit à Dumas l'occasion de constater la transformation de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique dans des circonstances très-singulières. Dumas constate que les murs calcaires des chambres de bain sont recouverts d'une mince pellicule de petits cristaux de gypse, dont la formation était due évidemment aux émanations d'hydrogène sulfuré provenant de l'eau chaude. Mais où s'accomplissait l'oxydation de l'hydrogène sulfuré? L'air de la chambre ne présentait aucune trace d'acide sulfurique. Une solution de chlorure de baryum pouvait être laissée pendant plusieurs jours en contact avec cet air sans présenter le moindre trouble. La combinaison de l'hydrogène sulfuré avec l'oxygène avait lieu, on n'en pouvait douter, sur les murs eux-mêmes, dont les matériaux poreux agissaient, dans ce cas, comme l'éponge de platine agit sur un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Dumas constata que les rideaux des chambres de bain acquéraient très-rapidement une réaction acide, et que, quand on les plongeait dans l'eau, ils cédaient à ce liquide une quantité appréciable d'acide sulfurique libre. Des expériences directes prouvèrent que, quand un mélange d'hydrogène sulfuré, d'air et de vapeur d'eau, à une température de 40 à 45 degrés, passe sur des substances poreuses ou sur des substances présentant une surface considérable, telles que des toiles, il se produit rapidement de l'acide sulfurique. C'est à une température comprise entre 80 et 90 degrés que la transformation est le plus considérable. On n'observe pas que, dans ces circonstances, il se forme de l'acide sulfureux et se sépare du soufre.

C'est avec regret qu'en traçant cette esquisse des travaux de Dumas en chimie expérimentale et en chimie philosophique, l'auteur s'est vu obligé de maintenir son travail dans le cadre étroit de cette revue. Désireux d'assigner à l'illustre investigateur la place qui lui est due parmi les grands semeurs et moissonneurs scientifiques de notre temps, l'auteur n'a pu qu'étaler quelques gerbes pour montrer la richesse de la récolte. Le lecteur désireux de suivre plus complétement l'influence exercée dans diverses directions par ce maître

sur les progrès de la philosophie chimique, n'a qu'à se reporter au splendide volume de Hermann Kopp : *Le développement de la chimie dans les temps modernes*, qui fait partie de la grande série de traités historiques sur la science, inaugurée par le feu roi de Bavière. Le travail de Kopp n'est pas moins remarquable pour l'esprit d'enquête avec lequel l'auteur descend aux véritables sources d'information, et pour la lucidité avec laquelle il présente le résultat de ses recherches, que pour l'impartialité avec laquelle il reconnaît la part pour laquelle chaque nation a contribué aux progrès de la chimie. Combien souvent on voit la haute figure de Dumas se détacher fièrement parmi les contemporains que nous présentent les pages de ce volume !

La lucidité d'exposition et les grâces du style ne sont pas nécessairement associées au don d'interroger avec succès la nature. Trop souvent il arrive que les résultats d'admirables recherches sont presque cachés dans des mémoires écrits à la hâte, pour ne pas dire négligemment. Personne n'a jamais pris Dumas en faute à cet égard. Il n'est guère de chimistes qui aient publié leurs recherches en une forme plus attrayante et plus lucide. La même élégance, la même netteté de style se retrouve dans tout ce qui est sorti de sa plume. On peut croire qu'il prend les mêmes peines, qu'il s'agisse d'écrire une lettre amicale, un rapport approfondi, un discours d'apparat ou un essai philosophique ; peut-être devrions-nous dire qu'ils semblent tous écrits avec la même facilité.

Les œuvres de Dumas présentent une variété considérable, tant sous le rapport des sujets traités que de la forme sous laquelle ils sont présentés. Il y a plusieurs traités développés et beaucoup d'opuscules. Ses notices académiques, ses documents officiels, ses rapports au Conseil municipal, ses discours de cérémonie, ses discours d'inauguration, ses mémoires commémoratifs, ses discours funéraires, sont innombrables. Nous ne pouvons que parler brièvement de ses plus importants écrits.

Le *Traité de chimie appliquée aux arts* demande à être mentionné en premier lieu. Cet ouvrage important, qui est dédié au baron Thenard, se compose de huit volumes, dont le premier, nous l'avons déjà dit, a paru à la date éloignée de 1828 ; le dernier a été publié vingt ans plus tard. Il est accompagné d'un bel atlas de gravures. Le traité a été traduit en plusieurs langues ; l'édition allemande est de Gottlieb Alexandre et de Friedrich Engelhart. Dans la préface, l'auteur nous apprend que le livre a été composé d'après des notes recueillies pour un cours de chimie technologique d'une durée de trois ans, professé à l'Athénée. Rien ne peut donner une meilleure idée du temps et de l'énergie consacrés à la préparation de ces leçons. La tâche d'accumuler une telle quantité de faits doit avoir été énorme, et le travail de les disposer dans un ordre lumineux n'était pas moins considérable. En vérité, nous trouvons ici les principes de classification qui depuis ont toujours été conservés dans la technologie chimique. Après maintes tentatives, Dumas adopta quatre groupes principaux ; la variété indéfinie des sujets traités était classée logiquement.

Le premier groupe embrasse les métalloïdes et les composés importants auxquels ils donnent naissance : l'eau, les acides de premier ordre, l'ammoniaque, l'air atmosphérique, les différentes variétés de carbone et de houille avec les procédés de chauffage et d'éclairage.

Dans le deuxième groupe sont décrits les métaux des alcalis et des terres alcalines, leurs nombreux et importants composés : potasse, nitre, soude, chaux, alun, etc., avec leurs applications dans la fabrication de la poudre, des ciments, et dans les industries sœurs — du verre, de la porcelaine et de la poterie.

Le troisième groupe présente une histoire complète des métaux ordinaires : fer, cuivre, plomb, zinc, argent, or, platine, etc. L'extraction de ces métaux de leurs minerais et leur conversion en différents alliages employés dans les arts et les manufactures constituent les traits essentiels de ce groupe. Toutefois, les composés métalliques de moindre importance ne sont nullement négligés.

Dans le quatrième groupe, enfin, l'auteur réunit tous les produits de nature organique

avec leurs applications innombrables : blanchiment et teinture, cellulose, amidon, sucre, alcool, savon, fromage, fabrication du papier, tannage. Tout cela est traité successivement.

Mais ce n'est pas seulement le bonheur de la classification, ni le soin qui règne dans l'explication de tant de détails, qui rendent ces volumes recommandables; l'influence notable que l'ouvrage a exercée sur les progrès de la technologie chimique est due surtout à l'esprit scientifique qui respire dans ces pages. C'est grâce à cet esprit scientifique, relevant les opérations jusqu'alors en apparence mesquines et commerciales, que Dumas a cimenté entre l'industrie et la science cette alliance et cette fraternité dont le sentiment s'est depuis enraciné de plus en plus dans l'esprit des chimistes.

« Beaucoup de personnes, » dit Dumas, dans sa préface, « trouveront que j'ai donné trop de détails de chimie pure et que j'ai eu tort de traiter les questions d'art d'une manière théorique; enfin que j'aurais dû éviter l'emploi des atomes.

« Voici ma réponse : Ce livre s'adresse aux jeunes gens et non aux fabricants déjà formés; je n'ai pas voulu décrire les procédés techniques, mais dégager leur théorie. Les explications scientifiques, qui effraient les fabricants d'un certain âge, paraîtront un jeu à leurs enfants, quand ils auront appris, dans les colléges, un peu plus de mathématiques et un peu moins de latin, un peu plus de physique et de chimie, et un peu moins de grec. »

Plus tard, dix ans environ après l'apparition du premier volume du *Traité de chimie appliquée aux arts,* furent publiées les célèbres *Leçons sur la philosophie chimique* de Dumas. Dans ces onze conférences, qui, pendant l'été de 1836, furent faites au Collége de France, il trace le développement des doctrines chimiques depuis l'antiquité la plus reculée jusqu'à l'ouverture de son cours. La dernière conférence a pour objet la production de l'électricité par l'action chimique, les effets chimiques de la batterie, les expériences à jamais mémorables de sir Humphry Davy et la théorie électro-chimique de ce savant, ainsi que les théories électro-chimiques d'Ampère et de Berzélius; il termine par une revue des recherches électrolytiques de Faraday. Ces remarquables conférences ont été recueillies par M. Bineau, depuis professeur de chimie à la Faculté de Lyon, qui obtint de Dumas la permission de publier les notes abondantes qu'il avait prises; l'auteur a eu soin de revoir ce recueil. L'ouvrage a également paru en langues étrangères; il a été traduit en allemand par le professeur Rammelsberg, l'éminent successeur de Heinrich Rose, à l'Université de Berlin. Le texte original a été réimprimé en 1878, naturellement sans modifications. Les conférences sur la philosophie chimique font voir que Dumas possède, en dehors de la clarté élégante du style, l'influence et la force oratoire. Quel charme d'entendre la douce harmonie de ces phrases si bien pondérées! Avec quelle facilité on se laisse convaincre par l'enchaînement irrésistible des pensées! Chaque conférence renferme des passages que le lecteur parcourt sans cesse à nouveau, dans l'espérance de les retenir par cœur. Voyez comment il dessine la méthode particulière à l'étude de la chimie :

« Et quelle est cette méthode, vieille comme notre science elle-même, et qui se caractérise dès son berceau? C'est la foi la plus complète dans le témoignage des sens; c'est une confiance sans bornes accordée à l'expérience; c'est une aveugle soumission à la puissance des faits. Anciens ou modernes, les chimistes veulent voir avec les yeux du corps avant d'employer ceux de l'esprit; ils veulent faire des théories pour les faits et non chercher des faits pour les théories préconçues. »

J'ai cité ces lignes non pas uniquement pour faire voir le style des conférences de Dumas, mais aussi pour révéler en quelque sorte la foi dont il ne s'est jamais écarté dans le long cours de ses recherches expérimentales. Avec quel bonheur il rappelle le développement des doctrines chimiques en semant çà et là de rapides esquisses de biographies! L'élément comique, malgré les tentations du sujet, l'alchimie, n'est admis qu'avec réserve; mais rien ne saurait surpasser le tact et l'humour qui président aux anecdotes. D'autre part, le langage devient solennel et imposant, lorsqu'il rappelle les catastrophes dont quelques chimistes, pleins d'enthousiasme, ont été les victimes, soit qu'il décrive le martyre de Raymond Lulle, les persécutions exercées contre le protestant Nicolas Lémery,

les querelles politiques ou religieuses qui forcèrent Priestley de s'exiler, ou en dernier lieu, la mort on ne peut plus lamentable de Lavoisier.

En vérité, depuis Archimède, l'histoire n'a pas enregistré d'événement plus tragique que la cruelle destinée de Lavoisier. Ç'a été et ce sera toujours un sujet de deuil universel. Jamais on n'a exprimé cette douleur en termes plus émus que ne l'a fait Dumas dans la conférence qu'il a faite le 42e anniversaire de cette mort. Permettez-moi de citer quelques lignes de ce morceau pathétique :

« Lavoisier avait conçu la pensée de publier un recueil de tous ses mémoires. Si cet ouvrage était complet, nous pourrions parcourir d'un seul coup d'œil la série de ses recherches et ma tâche eût été plus facile. Mais au moment où il s'occupait de cette publication, la mort, une mort affreuse, vint soudain le frapper, et ce recueil demeure comme le monument le plus touchant que l'on puisse rencontrer dans l'histoire des sciences. Rien n'est douloureux à voir comme cet ouvrage, dont le second volume seul est entier et dont le premier et le troisième, en train de s'imprimer, semblent tranchés par la même hache qui frappait leur auteur !... La phrase est coupée là où se trouvait la plume, au moment où le bourreau vint le saisir. Je le répète, il n'est point d'émotion comparable à celle-là ; il n'est rien de plus dramatique au monde que la vue de ces funèbres pages, de ces pages inachevées dont un voile de sang nous dérobe la suite. »

Des nombreux écrits de Dumas, aucun peut-être n'a rencontré un accueil plus cordial, et ne s'est plus répandu que la leçon par laquelle, le 20 août 1841, il termina son cours de chimie à l'École de médecine de Paris. Elle est publiée sous le titre : *Essai de statique chimique des êtres organisés*, par MM. Dumas et Boussingault, et présente, sous une forme simple, les principaux traits de la vie des plantes et des animaux considérée au point de vue chimique ; elle donne un très-éloquent résumé des recherches chimiques et physiologiques entreprises durant des années par les deux amis, isolément ou conjointement. Les idées émises par les auteurs sont depuis longtemps admises généralement comme des vérités. Ce qui nous frappe particulièrement aujourd'hui, c'est l'élégance de la forme, tandis que, lors de l'apparition de cet opuscule, ce n'était pas tant le style que la nouveauté des vues elles-mêmes qui séduisait le lecteur. Rien d'étonnant que, dans un temps très-court, le livre ait été traduit presque en toutes les langues vivantes. Même le programme de la leçon présentait le sujet sous un aspect alors complétement neuf.

| ANIMAL<br>*Appareil de combustion.*<br>LOCOMOTEUR | | VÉGÉTAL<br>*Appareil de réduction.*<br>IMMOBILE | |
|---|---|---|---|
| brûle | Carbone.<br>Hydrogène.<br>Ammoniaque. | réduit | Carbone.<br>Hydrogène.<br>Ammoniaque. |
| expire | Acide carbonique.<br>Eau.<br>Ammoniaque.<br>Azote. | fixe | Acide carbonique.<br>Eau.<br>Ammoniaque.<br>Azote. |
| consomme | Oxygène.<br>Substances neutres azotées.<br>Graisses.<br>Amidon.<br>Sucre.<br>Gomme. | produit | Oxygène.<br>Substances neutres azotées.<br>Graisse.<br>Amidon.<br>Sucre.<br>Gomme. |
| produit | Chaleur.<br>Électricité. | | absorbe de la chaleur.<br>dégage de l'électricité. |
| rend | Ses éléments à l'air et à la terre. | emprunte | Ses éléments à l'air et à la terre. |
| transforme | Les matières organiques en matières minérales. | transforme | Les matières minérales en matières organiques. |

Le professeur réalise ce programme redoutable avec la dernière simplicité. Nous citerons seulement les derniers passages de l'admirable leçon :

Si nous nous résumons, nous voyons que de l'atmosphère primitive de la terre, il se fait trois grandes parts :

L'une qui constitue l'air atmosphérique actuel, la seconde qui est représentée par les végétaux, la troisième par les animaux.

Entre ces trois masses, des échanges continuels se passent ; la matière descend de l'air dans les plantes, pénètre par cette voie dans les animaux et retourne à l'air à mesure que ceux-ci la mettent à profit.

Les végétaux verts constituent le grand laboratoire de la chimie organique. Ce sont eux qui, avec du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'eau et de l'oxyde d'ammonium, construisent lentement toutes les matières organiques les plus complexes.

Ils reçoivent des rayons solaires, sous forme de chaleur ou de rayons chimiques, les forces nécessaires à ce travail.

Les animaux s'assimilent et absorbent les matières organiques formées par les plantes. Ils les altèrent peu à peu, il les détruisent. Dans leurs tissus ou leurs vaisseaux, des matières organiques peuvent naître ; mais ce sont toujours des matières plus simples, plus rapprochées de l'état élémentaire que celles qu'ils ont reçues.

Ils défont donc peu à peu ces matières organiques créées par les plantes ; ils les ramènent donc peu à peu vers l'état d'acide carbonique, d'eau, d'azote, d'ammoniaque, état qui leur permet de les restituer à l'air.

En brûlant ou en détruisant ces matières organiques, les animaux produisent toujours de la chaleur qui, rayonnant de leur corps dans l'espace, va remplacer celle que les végétaux avaient absorbée.

Ainsi, tout ce que l'air donne aux plantes, les plantes le cèdent aux animaux, les animaux le rendent à l'air ; cercle éternel dans lequel la vie s'agite et se manifeste, mais où la matière ne fait que changer de place.

La matière brute de l'air, organisée peu à peu dans les plantes, vient donc fonctionner sans changement dans les animaux et servir d'instrument à la pensée ; puis, vaincue par cet effort et comme brisée, elle retourne, matière brute, au grand réservoir d'où elle est sortie.

La publication de cette leçon donna lieu à une discussion entre Dumas et Liebig, au sujet de la priorité des idées émises alors. Le grand chimiste allemand ayant seulement une année auparavant, en 1840, publié son célèbre ouvrage : *La chimie organique dans son application à l'agriculture et à la physiologie,* a été naturellement conduit à des investigations d'un ordre semblable concernant les phénomènes chimiques de la vie animale, et était alors en train de préparer sa *Chimie appliquée à la physiologie animale*. Liebig, sans doute, a franchement établi les résultats de ses recherches dans des conférences faites bien avant la publication du livre de Dumas et Boussingault, mais cela ne prouve pas apparemment que Dumas ait été inspiré par des travaux qui, à ce moment, n'étaient pas publiés. Les accusations lancées évidemment trop à la hâte par Liebig ne pouvaient que produire un froissement temporaire entre les deux grands chimistes. Heureusement il ne dura guère et, ainsi que nous avons eu déjà l'occasion de l'apprendre de leur propre bouche, il ne resta aucune amertume dans leur esprit. Il n'y avait pas lieu de se brouiller si fortement. La divine vérité est souvent révélée en même temps à deux esprits différents, et le lecteur sans prévention, aujourd'hui, ne doute plus que les idées qui formèrent le sujet de la querelle étaient venues aux deux chercheurs d'une manière indépendante. Nous sommes entièrement édifiés sur ce point, quand nous apprenons par des documents découverts depuis, que Lavoisier, à la date lointaine de 1792, avait vu incontestablement la relation mutuelle qu'offrent les phénomènes de la vie animale et de vie végétale. Nous pouvons consulter pour plus de détails cet intéressant document dont la publication est due à Dumas, qui l'a communiqué à la Société chimique de Paris.

Nous avons eu occasion de faire allusion, en citant Dumas, à l'état inachevé dans

lequel l'édition de l'ouvrage de Lavoisier fut laissée par sa mort prématurée. Depuis longtemps Dumas désirait acquitter la dette de reconnaissance du monde, en publiant une édition monumentale des œuvres de Lavoisier. Ce désir ressort clairement dans les leçons de Dumas faites en 1836 sur la philosophie chimique; en 1843 et 1846, nous le voyons en correspondance active sur ce sujet avec M. Villemain, alors ministre de l'instruction publique, et M. Léon de Chazelles, représentant la famille de Lavoisier.

Dans sa séance du 28 août 1843, l'Académie nomma une Commission composée d'Arago, Babinet, Balard, Becquerel, Chevreul, Despretz, Duhamel, Gay-Lussac, Pelouze, Pouillet, Thenard et Dumas, pour aviser au meilleur mode de publication des œuvres de Lavoisier; le 6 juillet 1846, Dumas lut le rapport de la Commission, priant le ministre de l'instruction publique de recourir aux Chambres pour les fonds nécessaires, rapport qui fut adopté par l'Académie. Néanmoins, ce n'est que le 4 février 1861, que M. Rouland, alors ministre, décida enfin la publication qui fut confiée à Dumas par un décret de la même date. Les préliminaires avaient été longs et fastidieux; toutefois, la publication pour laquelle tous les préparatifs nécessaires avaient été faits dans l'intervalle, marcha avec une célérité remarquable, si bien que dix-huit mois après, le 29 septembre 1862, Dumas pouvait annoncer à l'Académie l'achèvement de l'un des trois splendides volumes in-4° dans lesquels l'ouvrage devait paraître. Le volume contient le texte des mémoires de Lavoisier, et Dumas ressent un légitime orgueil en déployant dans tout son éclat la richesse philosophique de ce trésor d'observations. En comparant l'état des connaissances que le monde possédait quand ouvre le volume avec celui qu'il avait quand ferme le volume, Dumas donne une idée des services que le génie de Lavoisier a rendus à l'humanité, et nous acquérons la conviction que plus de lumière est sortie d'un seul chimiste que de générations entières de savants. La publication des œuvres de Lavoisier, comme bien on pouvait s'y attendre, donna lieu à une sorte de perquisition générale dans les bibliothèques publiques de France, et notamment à un examen attentif des papiers en possession de la famille de Lavoisier. Parmi ceux-ci, Dumas découvrit l'intéressant document auquel nous avons fait allusion. Il est entièrement écrit de la main même de Lavoisier et semble avoir été le programme ou l'esquisse d'un programme destiné à l'Académie pour des prix à instituer. Nous citerons seulement le commencement, qui expose avec grande clarté les rapports du règne végétal et du règne animal; Lavoisier détermine les contrastes entre les conditions vitales des plantes et des animaux plus d'un demi-siècle avant que ces vérités n'aient été généralement admises.

« Les végétaux puisent dans l'air qui les environne, dans l'eau et en général dans le règne minéral, les matériaux nécessaires à leur organisation.

« Les animaux se nourrissent ou de végétaux ou d'autres animaux qui ont été eux-mêmes nourris de végétaux, de telle sorte que les substances les composant sont, en définitive, constamment puisées dans l'air et dans le règne minéral.

« D'autre part, la fermentation, la putréfaction et la combustion rendent continuellement à l'air et au règne minéral les principes que les plantes et les animaux leur ont empruntés.

Par quels procédés la nature opère-t-elle cette merveilleuse circulation entre les deux règnes? Comment parvient-elle à former des substances combustibles, fermentescibles et putrescibles avec des combinaisons qui n'ont aucune de ces propriétés? Ce sont des mystères impénétrables. Nous entrevoyons que puisque *si la combustion et la putréfaction sont les moyens employés par la nature pour rendre au règne minéral les matériaux qu'elle en a tirés pour former des plantes et des animaux, la végétation et l'animalisation doivent être des opérations inverses de la combustion et de la putréfaction.* »

Nous avons encore à considérer l'importante série des notices consacrés par Dumas à maints amis et collègues défunts. Chacun de ces discours, dont la collection exigerait un volume considérable, est une œuvre d'art qui ne lasse jamais l'attention; chacun d'eux atteint son but et fournit un portrait vivant du personnage, un portrait qui laisse

un souvenir ineffaçable. On ne sait qu'admirer le plus, la concision excluant tout trait inutile ou la poétique inspiration qui anime et enflamme le style, qui projette sur le dessin et la peinture la lumière d'une conception idéale. Ces notices ne manquent pas de particularités qui, tirées des rapports personnels de l'auteur avec ses héros, répandent sur les portraits un coloris vivant.

On s'étonne vraiment du nombre des connaissances que Dumas déploie dans ces discours. Il est partout à son aise et chez lui, quelle que soit la science traitée. La chimie et la physique ne sont nullement séparées l'une de l'autre ; botanique, physiologie, géologie, astronomie et même les études historiques sont tour à tour passées en revue : sous cette variété de notions et de sciences, le lecteur ou l'auditeur ne se borne pas à apprendre la vie et les travaux du personnage ; il a aussi devant lui une peinture bien en relief des progrès contemporains de la science qu'il étudie personnellement. Plus d'une fois même, l'orateur se prononce sur les questions du jour et conduit à leur solution en apportant le poids de sa parole.

La première notice, ayant trait au jeune et illustre chirurgien Auguste Bérard, fut prononcé à la date déjà reculée de 1846, à la séance publique de la Faculté de médecine de Paris ; la lecture pouvait donner à croire que l'auteur était un chirurgien de profession.

Un discours digne, à coup sûr, d'intéresser les chimistes, c'est celui qui concernait Jules Pelouze ; nous avons eu occasion d'en parler. Quels charmants détails sur les débuts modestes du personnage ! Sa première rencontre avec Gay-Lussac dans une voiture suburbaine roulant entre Charenton et Paris, son appartement spacieux de la rue Copeau où il lui fallait ouvrir la fenêtre pour endosser son habit, son dîner hygiénique, composé de pain et d'eau, régime propre, disait Pelouze, à conserver la tête lucide ; tout cela est finement retracé.

Contraste frappant avec la demeure princière du quai Conti où tant de ses collaborateurs ont joui depuis d'une noble hospitalité. Pelouze est un des premiers chimistes en France qui ait ouvert son laboratoire aux expérimentations d'une foule d'étudiants. Dumas, à cette occasion, réclame avec force l'institution de laboratoires publics, à l'exemple de l'Allemagne qui, sous l'impulsion de Liebig, en possédait dans toutes les universités.

« C'est un fait actuellement reconnu : les laboratoires où les chimistes vont s'instruire sont des établissements publics, dignes des encouragements de l'État ; les maîtres qui consacrent leur énergie et leurs talents à diriger ces étudiants ont droit à la gratitude nationale. Il n'y a pas longtemps, l'opinion publique, lente à reconnaître leurs efforts, voyait ces tentatives d'un œil peu favorable. On trouvait assez naturel qu'un peintre, un architecte, s'entourât dans son atelier d'élèves, ses collaborateurs, et qu'il fît école. Mais cette ambition n'était pas permise à un chimiste. Ces maîtres prodigues de leur enseignement n'étaient-ils pas mus par l'intérêt ou par l'orgueil plutot que par la passion du vrai ? Ne fallait-il pas préférer les résultats lentement élaborés de recherches solitaires aux communications éleborées au milieu de la fièvre d'un travail en commun ? Des fruits mûris à la hâte, en serre chaude, pouvaient-ils être savoureux à l'égal des fruits venus en plein air et en leur saison ? Offrir de telles facilités, suggérer des recherches et les discuter au milieu d'étudiants collaborateurs, n'était-ce pas relâcher le travail personnel, développer des prétentions plutôt que créer ou découvrir des talents ? L'expérience a répondu. Les écoles mutuelles de chimie où professeurs et élèves interrogent la nature de concert, ont accompli en cinquante années l'œuvre de plusieurs siècles. Elles répandent à la surface du globe des chimistes animés d'une noble ardeur, de nouveaux laboureurs dont le travail intellectuel promet de rendre à la terre la fécondité épuisée par le travail manuel de l'homme. »

On ne trouve pas moins d'intérêt dans les notices relatives à Isidore-Geoffroy Saint-Hilaire, anatomiste, et à Arthur-Auguste de la Rive, philosophe physicien. Dumas était avec les deux savants dans les termes d'une cordiale intimité, surtout avec le dernier, que sa première jeunesse avait connu et vis-à-vis duquel il a entretenu toujours une correspondance ac-

tive. Auguste de la Rive était fils de Gaspard de la Rive; et dans celui-ci, comme nous l'avons déjà vu, Dumas avait rencontré une amitié et une protection paternelle pendant son séjour à Genève.

A ce sujet plus d'un souvenir de jeunesse, ainsi qu'on pouvait bien s'y attendre, revient à l'esprit de Dumas. Nous apprenons par exemple qu'il assistait à la fameuse vérification de l'expérience fondamentale d'Oersted, vérification qui eut lieu dans le laboratoire de Gaspard de la Rive, il y a plus d'un demi-siècle, et sur laquelle Arago, un des spectateurs, fit, de retour à Paris, le rapport suivant à l'Académie : « Le professeur de la Rive, de Genève, qui lui-même a découvert des phénomènes extrêmement curieux avec les puissantes piles qu'il possède, ayant bien voulu me permettre d'assister à la vérification qu'il a faites des expériences d'Oersted, devant MM. Prévost, Pictet, Th. de Saussure, Marcet, de Candolle, et cætera; j'ai pu alors me convaincre de l'exactitude des résultats obtenus par le savant Danois. »

« Comme mon nom n'est pas mentionné, » ajoute plaisamment Dumas, « dans le rapport d'Arago, on doit naturellement conclure qu'il figure parmi les *et cætera.* »

Revenant du père au fils, l'orateur explique à l'auditoire de la manière la plus séduisante les différentes phases de la vie du jeune de la Rive; il provoque et excite le plus vif intérêt à propos des nombreux problèmes que son héros cherche à résoudre; tels que l'aurore boréale et l'éclat crépusculaire des Alpes.

Ce qui est digne notamment de mention, c'est le beau discours concernant les deux Brongniart : Alexandre, le grand géologue, et Adolphe, l'illustre botaniste. Nous l'avons déjà fait observer, Dumas s'était marié dans leur famille; dès lors, ses rapports journaliers avec ces savants le rendaient heureusement à même de sauver de l'oubli bien des particularités intéressantes du rôle qu'ils avaient joué parmi leurs contemporains. La jeunesse d'Alexandre Brongniart coïncida avec l'époque des grandes découvertes de Lavoisier, et celles-ci ne pouvaient manquer de frapper l'esprit impressionnable du jeune homme. A peine âgé de seize ans, ce dernier tenta de répandre la science nouvelle de son mieux; ici Dumas place une agréable anecdote; nous ne pouvons faire mieux que de la reproduire textuellement :

Dans une dépendance de l'appartement que son père, alors architecte de l'Hôtel des Invalides, y occupait en cette qualité, il avait organisé une salle de cours. Un jour, Lavoisier, depuis longtemps en relation avec la famille du professeur improvisé, trouvant les portes ouvertes, vint s'asseoir modestement parmi les élèves. Exposées avec conviction par la voix de la jeunesse, ses opinions étaient applaudies avec chaleur par des disciples qui, n'ayant rien à oublier, en acceptaient toutes les clartés. Peut-être comprit-il, en ce moment, mieux qu'au milieu de ses confrères, toujours troublés ou incertains, que, si l'ancienne chimie n'était pas encore vaincue, l'avenir appartenait à la nouvelle. Il vint avec grâce complimenter le jeune Brongniart, confus de sa témérité, mais heureux d'avoir ignoré qu'il en exposait les lois devant leur immortel créateur, objet de son culte.

Mais, loin de se renfermer dans les détails biographiques des deux Brongniart, la notice remplit avec un rare bonheur la tâche bien plus difficile de vulgariser et de résumer les résultats de leurs recherches. Voyez, par exemple, le parallèle que Dumas établit, au point de vue des champs d'investigation, entre Cuvier et Brongniart, dont les travaux viennent si souvent se rencontrer et se compléter mutuellement :

Après avoir reconstitué vingt-trois espèces de quadrupèdes fossiles inconnues à l'état vivant, Cuvier n'hésita pas à conclure qu'on trouve sous le sol de tous les pays des os presque toujours différents de ceux des animaux qui en habitent aujourd'hui la surface.

Mais les ossements de ces grands animaux qui, pour vivre, avaient besoin d'un large domaine, sont naturellement rares ; on peut remuer toute une carrière sans en rencontrer la moindre trace ; et si leur présence peut caractériser les terrains qui les renferment, elle ne saurait fournir le moyen d'en déterminer pratiquement la date géologique.

Brongniart, plus heureux de ce côté, étudie toutes les coquilles fossiles connues ; il les compare avec les coquilles actuelles. Certaines espèces vivent dans l'eau salée, d'autres

dans les eaux douces, d'autres enfin dans les eaux saumâtres, et de leur présence on peut déduire dans quelles conditions s'est formé le sédiment qui les recèle. Les restes de ces êtres inférieurs, menus et parfois microscopiques, qui se sont contenté de la moindre pâture, sont innombrables; il est des terrains tout entiers qui sont formés de leurs débris, véritable poussière de la vie. La surface du globe, à leur égard, est comme un vaste cimetière, et quand le géologue interroge le sol, ce n'est plus de quelques ossements gigantesques çà et là dispersés, mais de la tombe même de cette plèbe de l'ancien monde partout répandue que s'élève la réponse. »

J'ai à mentionner un autre et dernier mémoire, publié il y a seulement quelques mois et consacré au souvenir d'Antoine-Jérôme Balard. Dumas rappelle la vie de cet homme qui, par la simplicité de ses mœurs, par son indifférence voisine du mépris pour les richesses et le comfort, nous paraît une sorte de Diogène moderne. Cette biographie sera toujours réputée un monument touchant de la longue et fidèle amitié unissant autrefois les deux académiciens.

« Plus jeune que moi, dit Dumas, Balard m'avait remplacé comme professeur à la Sorbonne et comme inspecteur général de l'Université; je comptais sur lui pour rendre à ma mémoire ce témoignage de justice et d'affection, que je m'étonne d'avoir à rendre à la sienne. Compatriotes, à peu près du même âge, initiés à la vie scientifique dans les mêmes conditions; tout avait préparé ces quarante années d'étroite intimité qui nous unissait et dont le souvenir gonfle mon cœur en ce moment. »

La vie de Balard, comme celle de la plupart des hommes de science, appartenait au genre paisible et domestique; point d'événements dramatiques, point de gros incidents. Cependant, combien sait nous fasciner le narrateur déroulant à nos yeux les simples détails d'une humble adolescence, les aspirations juvéniles, le labeur assidu dans l'âge mûr, la noble dignité des ans chez l'illustre personnage ! D'autre part, qui était à même de faire l'histoire intéressante de la découverte du brome mieux que le vieil ami de Balard, retracer avec plus d'éloquence l'influence de cette découverte sur le développement de la philosophie chimique, sur la photographie, sur la pathologie, sur l'avancement de la chimie organique et même sur les derniers progrès de la teinture? Quel étrange contraste entre la remarquable découverte de la première jeunesse de Balard, conçue et exécutée avec tant de bonheur, et les efforts pénibles, incessants de ses années plus mûres, quand il poursuivait un but qui semblait reculer au moment où il était à sa portée et qui, par une singulière fatalité, a, pour ainsi dire, perdu toute valeur alors qu'enfin il était atteint! C'est un fait bien connu: Balard avait formé le projet d'ouvrir les approvisionnements inépuisables de l'Océan, dans l'espérance de doter l'industrie des alcalis de ressources à bon marché en sulfate de sodium et en sels de potassium; et, quand il eut réussi, après des expériences sans nombre, à établir les conditions sous lesquelles ces sels peuvent être retirés de l'eau de mer, la substitution des pyrites de fer au soufre de Sicile, dans la fabrication de l'acide sulfurique, et la découverte d'immenses dépôts de minerais de potassium gisant sur le sel gemme de Stassfurt, réduisirent le prix de ces deux sels au point de rendre leur extraction de l'Océan presque inutile. Dumas nous peint d'une manière intéressante la résignation stoïque de Balard; heureux de la solution théorique du grand problème, celui-ci accepta sans murmure le désappointement causé par l'échec industriel de ses procédés.

On ne saurait passer sous silence la brillante notice sur Faraday. Ce qui est bien connu, c'est qu'aussitôt après la mort de Faraday, en 1867, le Conseil de la Société chimique de Londres organisa le culte périodique de sa vie et de ses travaux en instituant un prix triennal à décerner aux savants de tous les pays qui seraient conviés à célébrer la mémoire du plus grand expérimentateur de notre siècle.

C'est Dumas qui, le 17 juin 1869, inaugura cette série de lectures, en prononçant un discours très-éloquent dans la salle de l'Institution royale, où avait retenti maintes fois la voix de Faraday.

Nous ne pouvons espérer donner ici une idée suffisante de la grande conception de ce discours, où l'orateur explique devant ses auditeurs l'influence que les travaux de Fa-

raday ont eue sur les progrès de l'humanité; mais nous pouvons citer, à tout hasard, quelques-uns des passages de l'introduction. Dans ces lignes se reflètent les sentiments d'amitié et d'admiration qu'éprouvait Dumas pour le grand physicien anglais :

« Messieurs,

« Vous avez voulu que la mémoire de Faraday fût conservée dans le souvenir des générations futures; vous avez appelé tous les savants à concourir à la célébration des solennités destinées à rappeler ses grands services et donnant à la France le premier rang dans ces manifestations, vous m'avez désigné pour porter la parole en son nom, en raison, sans doute, de la longue et constante amitié dont Faraday m'avait honoré.

« Je vous apporte à la fois les remerciments des savants français et les miens. Mon pays, et j'en suis fier, pouvait vous offrir des représentants des sciences physiques plus dignes de vos suffrages. Je n'en connais aucun, du moins, qui soit pénétré d'un sentiment plus profond de gratitude pour le noble accueil auquel l'Angleterre m'a dès longtemps accoutumé, et qui garde une vénération plus sincère pour Faraday.

« Le nom de votre illustre compatriote n'est pas de ceux qu'une nation puisse revendiquer d'une manière exclusive; ses travaux et ses découvertes sont aussi populaires en France, en Allemagne et en Amérique qu'en Angleterre même; Faraday appartient au monde entier, et il n'est pas sur la terre un point où la civilisation ait pénétré qui ne se croie le droit de partager le respect et la reconnaissance que vous lui portez.

« Faraday a été intimement associé au mouvement scientifique de la première moitié de ce siècle; il en était l'un des principaux chefs, entraînant à sa suite toute une génération de penseurs, d'ingénieurs, d'entrepreneurs et de capitalistes. Toujours en contemplation devant les pures beautés de la nature et à la recherche de ses plus profonds mystères, ce philosophe désintéressé, ce savant abstrait a semé sur sa route les applications les plus extraordinaires; il a créé les industries les plus inattendues. Ce sont les courants électriques de Faraday qui portent les dépèches, sillonnant l'Europe et traversant l'Atlantique; ce sont eux qui, rivalisant avec le soleil, éclairent les principaux de nos phares, et c'est aux gaz qu'il a liquéfiés que les pays chauds doivent la glace qu'ils consomment.

« En poursuivant la seule vérité, il a rencontré pour une civilisation raffinée la satisfaction pratique de ses exigences les plus hardies; voué au culte de l'idéal, il a semé les richesses, non pour lui-même qui les dédaignait, mais au profit de l'industrie qui les a récoltées.

« On a vu les sociétés savantes consacrer, autrefois, leurs solennités à redire l'éloge des souverains ou celui des ministres qui les favorisaient de leur protection. Le spectacle que vous offrez en ce jour est plus conforme à l'indépendance et à la dignité de la science. Faraday s'élevait, il est vrai, au-dessus du reste des hommes comme un prince, mais comme un des princes de la pensée; il pratiqua aussi l'exercice du pouvoir comme un ministre, mais comme le premier ministre des puissances et des forces de la nature.

« Sa vie aussi est une date; mais une date de progrès intellectuel, et nos arrière-neveux pourront dire que tel événement scientifique s'est accompli, que telle découverte fut réalisée à l'époque de Faraday, avec la certitude d'être aussi bien compris que lorsqu'on parle, pour les événements ordinaires de l'histoire, de l'époque de la grande Élisabeth ou de celle de Charlemagne.

« Faraday représente le type le plus heureux, le plus parfait des savants de notre âge; dirigeant avec la même sûreté sa pensée pour la conception, sa main pour l'exécution; plein de hardiesse, quand il combinait une expérience, plein de ressources pour en assurer le succès, plein de prudence pour en interpréter les résultats. Son audace, qui ne doutait de rien s'il s'agissait de tenter une épreuve, et sa sagesse, qui doutait de tout s'il s'agissait de conclure en vertu d'une doctrine reçue, serviront toujours de modèle. »

Les biographies, — nommées en France *Éloges historiques*, — sur Pelouze, Geoffroy Saint-Hilaire, De la Rive, les deux Brongniart et Balard furent lues aux réunions publiques annuelles de l'Académie des sciences. Très-différente fut l'occasion à laquelle le beau discours sur Guizot doit son origine. Après la mort du remarquable homme d'État, l'Académie

française, fidèle à sa coutume traditionnelle de recevoir parmi ses membres le secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, rendit à Dumas l'honneur qu'elle avait fait à des hommes tels que Fontenelle, Condorcet, Fourier, Cuvier et Flourens, qui, avant lui, avaient exercé le même office.

Il incombait, selon l'usage, au nouveau membre le devoir de lire l'éloge du membre décédé dont il devait occuper la place. Dumas remplit cette obligation à la séance publique de l'Académie française, le 1[er] juin 1876, avec l'art magistral dont il est coutumier. Il est vrai que retracer la vie d'un homme tel que Guizot n'est pas une tâche ingrate pour l'orateur. Car, soit qu'il considère le critique qui a éclairé d'une vive lumière les créations de Shakespeare; ou le professeur qui renouvelle ces sources de l'histoire; ou le philosophe qui cherche les fins de la Providence dans le progrès de l'humanité; ou le biographe qui fait revivre, en quelques traits hardis, les plus grandes physionomies des temps modernes; ou l'orateur politique avec lequel peu d'hommes seulement ont pu lutter; ou l'homme d'État qui, d'une main assurée, avait longtemps guidé les destinées de son pays et qui, trahi par la fortune, sut, sans découragement et sans amertume, faire oublier le ministre et ressusciter l'homme de lettres, il a une splendide peinture à offrir, une peinture bien propre à exciter l'intérêt et à provoquer toutes les sympathies. On ne doit pas oublier, cependant, que Dumas est ici sur un terrain étranger, qu'il ne peut pas disposer de ces abondantes ressources s'offrant à lui, toutes prêtes et en profusion, lorsqu'il commente les progrès accomplis dans les sciences exactes. Malgré ces désavantages, il n'en reste pas moins à la hauteur du sujet qui lui est confié, et ce succès peut être regardé comme une preuve de la variété de ses talents.

Essentiellement différents de ces éloges historiques, mais non moins remarquables dans leur genre, sont les nombreux discours qu'il a prononcés, — parfois au nom de l'Académie, parfois en qualité de vice-président du Conseil supérieur de l'instruction publique, — aux funérailles d'hommes distingués, et, parmi ces discours, ceux sur Élie de Beaumont (1874), sur Le Verrier (1877) et sur Claude Bernard (1878).

Mais d'autres devoirs que la lecture de discours commémoratifs incombent à l'académicien. Toute tâche confiée à l'Institut, et dans l'accomplissement de laquelle la chimie peut être directement ou indirectement impliquée, incombe à Dumas.

Les *Comptes-rendus* des cinquante dernières années contiennent une série infinie de rapports adressés à l'Académie, rapports que, soit seul, soit conjointement avec quelques-uns de ses collègues, il a rédigés sur un grand nombre de sujets. Si nous voulions essayer de rendre pleine justice à cette partie de l'œuvre de Dumas, il nous faudrait demander au lecteur de nous suivre dans les recherches les plus diverses.

On sait que Nicolas Le Blanc, l'inventeur du procédé de fabrication de la soude, ne recueillit jamais les fruits de sa splendide découverte. Mais on a expliqué de façons très-différentes la cause de cet échec.

En 1855, le marquis de Manoury d'Éctot présenta à l'empereur Napoléon une pétition des enfants de Le Blanc demandant à l'État la reconnaissance tardive des services que leur père avait rendus à la France et au monde en général. Le 17 novembre 1855, l'empereur chargea l'Académie de faire une enquête sur les revendications des pétitionnaires; l'Académie, naturellement, renvoya l'étude de la question à la section de chimie, composée de Thenard, Chevreul, Pelouze, Regnault, Balard et Dumas, ce dernier étant, selon l'habitude, chargé de rédiger le rapport. Ce document est si intéressant, plus spécialement pour les chimistes, que nous ne pouvons nous refuser le plaisir de donner brièvement une idée de ce qu'il contient.

Comme la Commission avait à faire son enquête sur des faits qui s'étaient passés soixante ans auparavant et dont on ne connaissait pas de témoins oculaires, la recherche présentait des difficultés considérables. L'auteur de cette esquisse qui, avec M. (maintenant sir William) Grove et M. Warren De la Rue, fut chargé de retrouver, s'il était possible, certains documents rédigés à Londres, eut l'occasion d'admirer l'énergie infatigable avec laquelle la Commission essaya de surmonter les obstacles qu'elle rencontrait.

Le rapport nous apprend la véritable cause des malheurs de Le Blanc. En 1789, Nicolas

Le Blanc, qui occupait la position de médecin du duc d'Orléans (Philippe-Égalité), avait prié le duc de lui avancer l'argent nécessaire pour l'établissement d'une fabrique où l'on transformerait le sel marin en soude. Le duc, avant de satisfaire à cette requête, avait soumis le projet à d'Arcet, alors professeur de chimie au Collége de France. D'Arcet chargea son préparateur Dizé d'exécuter les expériences de contrôle. Ces essais ayant été satisfaisants à tous égards, une association fut formée, nommée *Société de la Maison-de-Seine,* et un traité fut signé devant un notaire de Londres, le 12 février 1790, par le duc d'Orléans, Le Blanc, Dizé et Henri Shee, qui était agent financier du duc; ce dernier promettait d'avancer 200,000 livres tournois pour exploiter le procédé de fabrication de la soude de Le Blanc et le procédé de fabrication de l'acétate de plomb de Dizé; les inventeurs convenaient de donner la description de leurs procédés dans un pli cacheté qui resterait déposé entre les mains d'un notaire.

Les commissaires eurent la bonne fortune de trouver ce pli, daté du 22 mars 1790, ainsi que l'acte final d'association, daté du 27 janvier 1791, dans lequel étaient établis les intérêts mutuels des parties, et enfin le *brevet secret* qui avait été octroyé à Le Blanc, le 28 septembre 1791, par le Comité de l'agriculture et du commerce de l'Assemblée nationale. Ce brevet, reproduit *in extenso* dans le rapport de Dumas, est un document très-remarquable, non-seulement parce qu'il prouve que le procédé de fabrication de la soude était sorti, parfait et achevé, de l'esprit de Le Blanc, comme Minerve du cerveau de Jupiter, mais aussi parce qu'il prédit, avec une clairvoyance prophétique, l'influence que le procédé devait exercer sur le développement de l'industrie chimique.

Tous les préliminaires ayant été ainsi terminés d'une manière satisfaisante, la *Société de la Maison-de-Seine* établit la première fabrique de soude à La Franciade, près Saint-Denis; mais elle avait à peine commencé l'exploitation, lorsque survinrent des événements qui ruinèrent, d'une façon irrémédiable et pour de longues années, les espérances de la nouvelle industrie. La Révolution était arrivée à une phase où les propriétés du duc d'Orléans furent séquestrées. Le Blanc fut ainsi privé, non-seulement de ses ressources financières, mais même des ateliers qu'il avait établis, et, pour compléter cette infortune, la section militaire du Comité de salut public invita les citoyens à publier le secret de tout procédé qui pouvait être utile à la défense du pays. Comme les invitations adressées par le Comité de salut public n'admettaient pas d'hésitation de la part de ceux auxquels elles s'adressaient, un compte-rendu du procédé, probablement écrit par Leblanc lui-même, fut publié le 2 messidor an II (20 juillet 1794) par d'Arcet père, Pelletier et Lelièvre.

Le rapport de Dumas s'étend assez longtemps sur les efforts toujours renouvelés, mais malheureusement vains, de Le Blanc, pour se relever lorsque la tourmente fut passée et sur les efforts obligeamment tentés en sa faveur par ses amis et par les Sociétés savantes; il faut citer, à cet égard, Chaptal, alors ministre, et la Société d'encouragement, qui venait d'être fondée. Ces efforts, nous avons le regret de l'apprendre, furent inutiles, et l'inventeur d'un procédé qui a été l'un des principaux leviers des arts chimiques, d'un procédé qui a enrichi, non-seulement des individus, mais des nations, mourut, en 1806, le cœur brisé de désappointement et de misère.

Les conclusions auxquelles aboutirent les recherches entreprises par la section de chimie de l'Académie sont ainsi données par Dumas :

1° L'importante découverte par laquelle on transforme le sel marin en soude est entièrement due à Le Blanc.

2° Dizé ne fut associé à Le Blanc que dans des recherches dont l'objet était de déterminer les meilleures proportions des matériaux à employer et pour établir la fabrique de Saint-Denis.

3° Si, par conséquent, comme la famille Le Blanc le désire, un juste hommage doit être rendu à l'inventeur de la soude artificielle, c'est à la mémoire de Le Blanc qu'il est dû.

4° Si, en outre, une indemnité devait être accordée pour les pertes causées par la mise sous séquestre de la fabrique de Saint-Denis, ainsi que par la publication ultérieure et

l'annulation du brevet, la Section, sans vouloir préjuger les décisions d'une autorité plus compétente, penserait que cette indemnité devrait être divisée entre les représentants des divers associés, conformément aux termes du traité d'association du 27 janvier 1791.

Les conclusions du rapport furent adoptées par l'Académie, à la séance du 31 mars 1856.

Conformément à ces conclusions, plusieurs compensations furent accordées par le Gouvernement aux personnes qui en avaient le plus besoin. Mais la grande découverte de Le Blanc, nous l'apprenons avec regret, n'a pas encore trouvé la juste reconnaissance publique, si éloquemment invoquée par le rapport détaillé de l'Académie.

Parmi les nombreux mémoires sur des questions d'économie nationale, ceux qui sont relatifs aux maladies du ver à soie et aux ravages du phylloxera, mémoires présentés à l'Académie par Dumas, à diverses époques, méritent particulièrement d'être notés.

La soie produite annuellement, dans le monde, représente une valeur d'un milliard de francs, à laquelle la France, fournissant seulement un tiers de ce qui revient à l'Italie, contribue pour plus de 100 millions de francs. La production française, de 26 millions de kilogrammes qu'elle était en 1853, était descendue à 7 millions $^{1}/_{2}$ de kilogrammes en 1856; cette décadence ne pouvait être regardée que comme une calamité nationale. Un mémoire sur l'amélioration de la race des vers à soie, présenté à l'Académie, en 1857, par M. André Jean, excita un intérêt général, et l'Académie chargea une Commission, dont les membres étaient le maréchal Vaillant, Milne-Edwards, Combes, Péligot, de Quatrefages et Dumas, d'examiner le Mémoire.

Le 16 février, Dumas qui, pour se procurer les informations les plus dignes de confiance sur ce sujet, s'était rendu à Lyon, centre de la fabrication française de la soie, présentait à l'Institut un rapport approfondi qui, tout en étant consacré en apparence à l'examen des expériences de M. André Jean, recherche minutieusement les causes générales du déclin de la sériciculture en France et ailleurs. Le lecteur, auquel le mémoire d'André Jean peut être demeuré inconnu, apprend, en premier lieu, les remarquables résultats des expériences de ce dernier et la manière dont ils ont été obtenus; comment les vers à soie étaient obligés de gagner leur nourriture par des exercices d'ascensions; comment les meilleurs grimpeurs étaient choisis pour faire souche, et comment, en soumettant leur descendance à un procédé semblable de sélection, on reproduisait enfin de fortes races.

Le mémoire rend compte de ces expériences en détail; il propose qu'elles soient répétées en grand et pendant une longue période dans le midi de la France. D'autre part, il appelle l'attention des éleveurs sur la nécessité de choisir avec soin la nourriture des vers. Les feuilles des jeunes mûriers et de ceux que l'on obtient par le greffage ou par la culture dans un sol humide exercent une action délétère sur les vers, qui deviennent sujets à une sorte d'atrophie causant de grand ravages dans les magnaneries. Autre cause à laquelle, selon le rapport, doivent être attribuées les maladies des vers à soie : la sériciculture, qui était primitivement entre les mains de populations rurales, opérant en petit, s'était graduellement transformée en une industrie exécutant ses opérations dans des établissements considérables. Enfin, de l'expérience acquise par la Commission ressort comme conséquence qu'il y a lieu de séparer la culture des vers à soie en deux parties, l'une ayant pour objet la soie, l'autre consacrée exclusivement à la procréation d'une forte race reproductrice, puisque les conditions de succès dans ces deux branches d'industrie sonttrès-différentes.

Dans un rapport ultérieur sur le même sujet, l'air pur des districts montagneux est signalé comme la condition la plus nécessaire pour assurer la production d'une saine race de vers à soie reproducteurs.

Un danger beaucoup plus sérieux que celui de la dégénérescence des vers à soie menace depuis quelque temps la richesse nationale de la France; le *Phylloxera vastatrix* est apparu dans ses vignobles. La viticulture, on le sait, est une des industries les plus importantes de la France; la production d'une année ordinaire ne s'élève pas à moins de 65 millions d'hectolitres de vin, dont la valeur moyenne est de 1300 millions de francs. Les souffrances des districts viticoles jetèrent l'alarme dans tout le pays : rien de surpre-

nant. Divers mémoires sur la matière furent soumis à l'Académie. Une Commission du phylloxera fut immédiatement nommée. Le 16 juin 1873, Dumas, au nom de cette Commission, composée de Milne-Edwards, Duchartre, Blanchard, et de lui-même, présenta un premier rapport. Ce rapport était extrait directement des mémoires présentés à l'Institut par MM. Duclaux, Max Cornu et L. Faucon; mais, fidèle à ses traditions, l'auteur passe en revue toute la question.

Ce fut en 1865, nous apprend ce mémoire, qu'apparut dans les vignobles de Roquemaure, département du Gard, un nouveau parasite viticide, parfaitement inconnu alors des vignerons et des naturalistes. Jusqu'en 1872, les ravages de ce formidable ennemi restèrent limités au département du Gard; mais depuis l'insecte s'est répandu sur d'autres régions viticoles, principalement dans la région bordelaise, menaçant les vignobles de la Gironde. Après avoir exposé l'état des connaissances relatives à l'histoire naturelle du phylloxera, l'auteur rend compte, en détail, des études présentées à l'Académie. Les observations de M. Duclaux sont surtout consacrées à la distribution géographique de l'insecte sur toutes les régions viticoles de la France; celles de M. Cornu, aux diverses phases de ses métamorphoses. Ce dernier s'est assuré, en outre, que l'insecte, pendant la première période de son développement (commencement d'avril), est particulièrement accessible aux agents destructeurs, tels que les liquides sulfurés, les solutions de phénol, les décoctions de tabac et de *quassia amara*, etc.; M. Cornu croit que des applications appropriées de ces substances offrent de grandes chances de détruire le phylloxera. M. Faucon, d'autre part, estime que la submersion totale peut seule sauver les vignobles. Le mémoire donne, en outre, la composition chimique de la racine de la vigne, établie par les expériences personnelles de Dumas, et les transformations que, selon l'observation de M. Cornu, cette composition subit, lorsque la racine est attaquée par le phylloxera.

Plusieurs communications ultérieures concernent le même sujet. Les trisulfocarbonates alcalins, qui comptent parmi les agents les plus efficaces proposés pour la destruction du phylloxera, ont été suggérés par Dumas lui-même. N'ayant jamais perdu de vue ce sujet, il tient l'Académie au courant de toutes les recherches relatives à la question du phylloxera.

Si, après tout ce qui vient d'être dit, il fallait encore chercher la preuve des grands services que l'universalité des connaissances de Dumas et son éloquence toujours prête ont rendus à l'Institut et à l'Académie française, on pourrait la trouver dans le rapport qu'il a fait l'année dernière sur ce que l'on appelle *les prix de vertu*, conférés par l'Académie française. L'institution de ces prix avait été proposée par lettre anomyme à l'Académie, dès 1782; mais elle ne fut réalisée qu'en 1820 par la belle donation de Montyon, qui fut bientôt suivie d'autres legs. Il y a quelque chose de singulier dans le dessein du donateur, qui semble avoir voulu provoquer une compétition dans la pratique de la vertu, comme on offre maintenant des prix pour des œuvres de poésie, de peinture et de sculpture. Ce but, en réalité, a été perdu de vue depuis longtemps, et l'on accorde maintenant les prix à des actes de dévouement, sans prétention, qui sont révélés par des témoins autorisés. Certes, ce ne doit pas être une tâche facile pour *MM. les Académiciens* que de faire le meilleur choix, non plus que de proclamer convenablement, dans un discours académique, les noms et les mérites des élus. Mais ce dernier problème était en bonnes mains, et Dumas, toujours maître de l'occasion, savait le moyen de le résoudre en élevant l'attention de ses auditeurs sur les hauteurs de la contemplation philosophique et en les amenant à regarder dans les secrètes profondeurs du cœur humain. Qui peut refuser son assentiment ou sa sympathie à des paroles telles que celles-ci?

« L'âme vraiment charitable fait le bien par une pente naturelle : c'est là sa béatitude. Elle souffre des douleurs d'autrui plus que de ses propres maux, et quand elle soulage la souffrance du prochain, elle se soulage elle-même d'un poids qui l'oppressait. Pour porter le secours, elle n'attend pas la demande; après le bienfait, elle échappe au remercîment. Elle ne se trouve jamais assez prompte à atteindre les misères, et le voile qui

doit cacher son action ne s'étend jamais assez vite à son gré. Elle ne veut ni témoin, ni récompense ; la pudeur s'offense de tout éclat. »

Nous sommes vivement émus de ces belles paroles et nous estimons qu'elles nous font connaître la noble nature et le caractère aimable de l'orateur.

Les éloges historiques de Dumas et ses rapports académiques seront toujours regardés comme des documents importants, eu égard aux informations soigneusement contrôlées et aux faits qu'ils contiennent.

Les nombreux discours qu'il a prononcés en diverses occasions n'ont qu'un intérêt plus temporaire, bien que chacun d'eux soit une petite œuvre d'art, par l'élégance du style, l'étude attentive et le traitement approprié du sujet. Il est demandé partout, en raison de la facilité extraordinaire qu'il possède pour s'accommoder à toute tâche. C'est ainsi que nous le trouvons prononçant de longs discours aux distributions de prix du lycée Charlemagne, du lycée Louis-le-Grand, de l'Association polytechnique, des Écoles parisiennes de dessin, et enfin, dernièrement, au collége d'Alais, sa vie natale. Le discours qu'il a prononcé à cette occasion est particulièrement intéressant, parce qu'il permet à Dumas de rappeler les souvenirs de sa jeunesse. Parmi les nombreux discours du même genre, ceux qui ont été prononcés à la réouverture de la Faculté de Lyon et à la séance d'ouverture de la Société française pour l'avancement des sciences, réunie à Clermont en 1876, peuvent encore être cités.

Il ne faut pas non plus oublier les nombreux discours non académiques. Il n'en est aucun qui ne présente, sous un jour nouveau, la question traitée. Dumas ne touche jamais à un sujet sans l'élever au niveau de sa puissance intellectuelle. Il serait difficile de citer un exemple plus approprié de ce genre de rapport que celui prononcé, lorsque fut décerné le grand prix de l'Empereur pour l'électricité. En 1852, Napoléon avait institué un prix de 50,000 francs qui devait être distribué au bout de cinq ans pour la plus importante découverte dans l'application de l'électricité aux arts. Le premier concours, en 1857, n'avait pas révélé d'invention digne du prix. Le second, en 1864, fut plus heureux, un grand nombre de compétiteurs sérieux étant entrés en lice. La Commission nommée pour décerner le prix comptait, parmi ses membres, les premiers physiciens de France ; un chimiste fut, néanmoins, nommé président et rapporteur. Le prix, on le sait, fut décerné à Ruhmkorff pour le splendide instrument qui porte le nom de ce physicien. Dans le rapport établissant les motifs de ce choix, Dumas passe en revue, d'une façon très-intéressante, non-seulement les services que la bobine de Ruhmkorff a rendus à la science et à l'industrie, mais aussi l'heureuse influence que les applications nombreuses et journellement croissantes de l'électricité, en général, ont déjà exercée et sont capables d'exercer encore sur les progrès des arts et manufactures chimiques.

Si les limites de cette esquisse ne nous permettent que de jeter un coup d'œil sur cette partie des travaux de Dumas, on nous permettra d'insister un peu plus sur quelques travaux d'un autre caractère.

J'ai déjà dit qu'en 1824, Dumas fonda, conjointement avec ses amis Audoin et Ad. Brongniart, les *Annales des sciences naturelles,* où furent publiées quelques-unes de ses premières recherches, notamment celles exécutées avec Prévost. Son intérêt pour ce journal devait diminuer considérablement, lorsque son attention commença à se porter exclusivement sur les questions chimiques et physiques. Ses mémoires trouvaient une place naturelle dans les *Annales de chimie et de physique*, recueil qui était alors à la tête des journaux scientifiques du monde. Fondées en 1790 par De Morveau, Lavoisier, De Fourcroy, De Dieterich, Hassenfratz et Adet, auxquels furent associés plus tard Séguin, Vauquelin et Pelletier, les *Annales* cessèrent de paraître sous le règne de la Terreur, mais elles furent reprises en 1797, et depuis leur publication a continué sans interruption.

Nombre d'hommes de science des plus distingués ont participé à la rédaction de ce journal ; on peut citer Chaptal, van Mons, Gay-Lussac, Thénard, d'Arcet et Arago. En 1840, Dumas devint un des rédacteurs. Le comité de publication était formé, en outre, par Chevreul, Gay-Lussac, Arago, Savary, Pelouze, Boussingault et Regnault. De cette

splendide série de savants, les seuls qui survivent sont Chevreul, Dumas et Boussingault, et c'est sous les auspices de ces vétérans, auxquels Ad. Wurtz, Pasteur et Berthelot ont été adjoints, que sont maintenant publiées les *Annales de chimie et de physique.* Il y a donc environ quarante ans que Dumas est devenu rédacteur du journal, mais il y a plus d'un demi-siècle qu'il a commencé à y collaborer.

Dans les pages précédentes, nous avons insisté un peu longuement sur l'œuvre, scientifique et littéraire, de Dumas, car, ce qui importe surtout, lorsque l'on retrace la vie d'un savant, c'est de donner une idée de ce qu'il a fait pour la science. Mais les travaux d'un homme de science, et plus spécialement ceux d'un savant adonné aux recherches expérimentales, bien qu'étant d'abord invariablement les fruits de son génie et de sa persévérance, sont toujours déterminés plus ou moins par la nature du milieu où il vit. Revenons donc, sans plus de retard, aux événements qui, au milieu et sur le déclin de la vie, ont influencé la carrière de Dumas.

On se rappelle que nous avons laissé le jeune chimiste remplissant les fonctions de professeur à l'Athénée, qui venaient de lui être confiées, et ayant l'usage du laboratoire de l'École polytechnique dans lequel il avait rassemblé, à force de persévérance, tous les instruments et appareils nécessaires pour les recherches physiques et chimiques. Un grand nombre des recherches expérimentales énumérées dans une partie précédente de notre esquisse ont été exécutées dans ce laboratoire.

Les leçons de l'Athénée, les publications qu'elles avaient provoquées, les fonctions de répétiteur à l'École polytechnique et les recherches expérimentales continuées sans interruption, n'auraient laissé que peu de loisirs à un homme d'énergie ordinaire. Dumas cependant trouva le temps de se livrer à des travaux supplémentaires. Sachant ce que l'enseignement scientifique, tel qu'il était donné dans les établissements d'instruction qui existaient alors en France, avait de défectueux, au point de vue des applications techniques, Dumas conçut le projet de fonder avec ses amis, Théodore Olivier et Eugène Péclet, une école où cette lacune serait comblée. Ce fut le 19 septembre 1828 que fut mise la première main à la réalisation de ce plan ; mais il fut abandonné par suite de difficultés pécuniaires qui se présentèrent dès le début. Le projet, cependant, fut bientôt repris avec l'assistance de M. Martin Lavallée, et la nouvelle école, qui prit le titre d'*École centrale des arts et manufactures*, s'ouvrit en 1829. Le succès extraordinaire de cette institution et les importants services qu'elle a rendus à l'industrie française par la création d'un corps d'ingénieurs civils très-compétents sont bien connus et ont été heureusement exposés par M. de Comberousse, dont l'ouvrage, récemment publié, retrace l'histoire de cette institution depuis son origine jusqu'à nos jours. L'École avait été fondée sans l'assistance du gouvernement et elle a continué à rester indépendante ; lorsque, quelques années plus tard, on discuta la nécessité de débarrasser les établissements supérieurs d'enseignement scientifique des entraves de la surveillance officielle, Dumas put citer l'École centrale comme une preuve de la possibilité pratique d'en agir ainsi.

« En France, cependant, ce libre régime aurait pu être mis en pratique, et il m'est bien permis de signaler un exemple incontestable qui a démontré que rien ne s'y opposait, soit dans nos mœurs, soit dans notre organisation budgétaire. L'École centrale des arts et manufactures est née, a vécu et a grandi sans le concours financier de l'État et sans lien avec aucune de ses Écoles. Grâce à cette indépendance, à cette autonomie que, d'accord avec mes collègues, je me suis toujours appliqué à lui conserver, soit comme l'un de ses fondateurs, soit comme président de son conseil, l'École centrale a pris et gardé sa place parmi les établissements scientifiques les plus importants et les plus efficaces du monde. »

Dumas, à l'École centrale, commença par professer trois cours, savoir : chimie générale, analytique et industrielle. Plus tard, lorsque la situation financière de l'École permit de lui adjoindre de nouveaux professeurs, Dumas se confina dans l'une ou l'autre de ces divisions. Il continua les leçons de chimie générale jusqu'en 1852, époque à laquelle il résigna ses fonctions en faveur de Cahours. Mais, tout en ne professant plus depuis longtemps, Dumas s'intéresse à l'institution aussi activement que jamais. Dès la fondation de l'École, il en a présidé le Conseil. Cette fonction, il l'a toujours remplie, sauf

une courte interruption pendant qu'il était ministre de l'agriculture; il l'occupe encore actuellement.

L'École des arts et manufactures est une création dont un homme a le droit d'être fier. Vers le milieu de l'année dernière (19 juin 1879), Dumas eut la bonne fortune bien rare de célébrer le cinquantenaire de l'institution qu'il avait fondée, au milieu des nombreux ingénieurs qui en étaient sortis. A cette occasion, l'état-major de l'École offrit une splendide œuvre d'art au seul fondateur survivant.

Dumas, en raison du nombre et de la variété des leçons qu'il eut à faire à l'École centrale dès l'ouverture, sans négliger ses fonctions à l'École polytechnique, se vit dans l'absolue nécessité de restreindre ses engagements ailleurs, de manière à trouver le temps nécessaire pour diverses recherches qui étaient en cours d'exécution. Il n'hésita pas (en 1829) à se retirer de l'Athénée, où Bussy fut nommé. Le soulagement ainsi obtenu ne fut pas de longue durée. En 1832, Gay-Lussac quitta la chaire de la Sorbonne; elle fut attribuée à Dumas comme un héritage naturel; il conserva cette position jusqu'à 1868, époque à laquelle Henri Sainte-Claire Deville, après avoir été son remplaçant depuis 1853, devint son successeur. Une autre fonction importante allait bientôt s'ajouter à celles que Dumas remplissait à la Sorbonne. Lorsque Thenard (en 1835) quitta ses fonctions à l'École polytechnique, les devoirs de cette charge furent dévolus à Dumas qui, pendant douze ans, avait été répétiteur à cette École. Dumas fut nommé professeur et resta en rapport avec cette institution jusqu'en 1840, époque à laquelle il résigna ses fonctions en faveur de Pelouze.

La liste des établissements où Dumas enseigna la chimie n'est cependant pas épuisée. Après la mort de Deyeux (en 1839), il fut engagé, surtout par Orfila, à se présenter comme candidat aux fonctions de professeur de chimie à l'École de médecine. Ce professorat avait naturellement un certain attrait pour Dumas qui, précisément à cette époque, s'occupait beaucoup de recherches de chimie physiologique. C'est dans cette position, nous avons déjà eu l'occasion de le dire, qu'il fit sa leçon, souvent citée, sur la statique chimique des êtres organisés, leçon qui donna lieu à sa controverse avec Liebig. Nous voyons donc Dumas en rapport avec tous les grands établissements de Paris, sauf un. Mais, bien qu'il n'ait jamais été professeur en titre au Collége de France, il y professa pendant quelques années. C'est là qu'il fit ses célèbres leçons sur la philosophie chimique, auxquelles nous avons fait allusion dans une partie antérieure de cette esquisse; il remplaçait temporairement Thenard empêché par la maladie.

Dans ces diverses positions, Dumas eut à faire des cours sur des sujets très-différents; il eut, en outre, à conformer ses leçons aux traditions des établissements où il enseignait, à les adapter à l'âge et aux besoins de ses auditeurs.

On a dit fréquemment que faire un cours de chimie est une tâche facile. Le professeur de chimie, il faut l'admettre, a quelques avantages incontestables. L'élégance et la variété de ses exemples tirés de l'expérience fixent l'attention de son auditoire, tandis que les applications innombrables de la chimie aux arts et aux manufactures et même aux circonstances de la vie journalière fournissent de nombreuses occasions d'intéresser les auditeurs. Mais, d'autre part, les facilités qui constituent un élément certain de succès sont fréquemment aussi, on ne peut le nier, une cause de faiblesse; et, en abusant de ces facilités, en accumulant les faits devant les élèves, au lieu de montrer les lois selon lesquelles ils se produisent, beaucoup de professeurs de chimie font comme ces maîtres qu'Aristote compare à un cordonnier montrant à son apprenti des souliers tout faits au lieu de lui apprendre à en faire. Professer la chimie est un art aussi difficile assurément que professer toute autre matière.

Dumas est passé maître en cet art; on en trouve la preuve incontestable dans les souvenirs vivants et durables que ses cours ont laissés dans l'esprit de ses auditeurs. A-t-on eu seulement la bonne fortune de n'assister qu'à une de ses leçons, on se rappelle toujours la clarté et la précision du raisonnement, les grâces séduisantes du débit.

Dumas n'a cessé de considérer les phénomènes chimiques avec l'esprit du naturaliste avide de classification; à cet égard, les leçons reçues de bonne heure à l'école de ses guides en histoire naturelle à Genève ne furent point perdues pour lui. Le talent heureux de former des groupes et des classifications s'accuse déjà dans l'ouvrage relatif à la chimie appliquée, puis, après s'être développé jusqu'à maturité par de longues et patientes études, éclate dans chacune de ses conférences. Jamais Dumas ne présente un phénomène isolé, une idée sans lien logique avec d'autres idées. Le milieu s'enchaîne étroitement au commencement et fait entrevoir la fin. Les êtres chimiques sont toujours rapprochés de leurs semblables; l'auditeur envisage sur-le-champ une famille au lieu d'un simple individu; le caractère fondamental de la famille se dessine de bonne heure à ses yeux avec des nuances légères dans ses divers membres; de même que, dans l'étude de la nature organisée, on distingue des espèces rentrant dans le même genre. Les conférences de Dumas présentent, si je puis ainsi dire, une véritable chimie comparée.

La valeur de ces tentatives de classification faites de bonne heure n'est pas encore aujourd'hui pleinement appréciée, mais elles ont laissé une empreinte sur le mode actuel d'enseignement. C'est Dumas, ne l'oublions pas, qui a introduit l'ordre dans lequel les manuels présentent les éléments non métalliques ainsi que les groupes où ces derniers sont réunis; il y a plus d'un quart de siècle qu'il a adopté la disposition suivante :

**Groupe 1. — Hydrogène.**
**— 2. — Fluor, chlore, brome, iode.**
**— 3. — Soufre, sélénium (appendice : oxygène).**
**— 4. — Phosphore, arsenic (appendice : azote).**
**— 5. — Bore, silicium (appendice : carbone).**

Les modifications rendues nécessaires dans ce système par les progrès de la chimie sont insignifiantes. Maintenant, il est vrai, nous parlons des groupes de l'oxygène, de l'azote et du carbone; cependant ces éléments diffèrent beaucoup de ceux avec lesquels ils sont associés ; donc ils occcupent une position particulière dans leursgroupes respectifs. Particularité nettement reconnue dans la susdite classification; on y sépare ces substances des autres membres de leurs groupes en les présentant sous forme d'appendice.

Le seul changement porte sur la place assignée au bore; au nom de l'expérience acquise, nous l'avons transféré du cinquième au quatrième groupe. En revanche, les expressions symboliques par lesquelles, dans la chimie organique, Dumas avait représente les familles, expressions qui, dans notre notation actuelle, ont pris la forme $C^nH^{2n+2}$ pour les hydrocarbures $C^nH^{2n+2}O$ et $C^nH^{2n}O^2$ pour les alcools et les acides, ont toujours été retenues avec prédilection par les chimistes.

La physionomie scientifique de ces cours était dessinée avec un grand art. Chaque leçon avait son plan bien mûri, son introduction et sa conclusion. Dumas se bornait à quelques expériences, mais elles étaient choisies avec goût et exécutées avec une élégance irréprochable. Elles rentraient, pour ainsi dire, dans la trame de l'argumentation du professeur. Tout point étranger à son raisonnement était écarté avec soin; les sentiers détournés, tout séduisants qu'ils fussent, ne pouvaient que l'éloigner de la grande route qui mène au but. L'écueil principal pour le professeur de chimie, c'est l'encombrement des détails. Combien de fois, dans les cours de chimie, l'étudiant, faute d'intervalles entre les arbres, court risque de s'égarer dans la forêt? Dumas ne se fourvoie jamais dans le labyrinthe des minuties; il semblait avoir toujours présentes à l'esprit ce précepte :

**« Qui ne sait se borner ne sut jamais écrire. »**

Ces conférences offraient une autre particularité, et l'auteur de la présente esquisse voit là leur mérite capital. Il s'agit de l'habileté de Dumas à saisir la sympathie des étudiants et à s'assurer leur collaboration mentale. Dès le premier pas, on voyait miroiter au loin le but des efforts; tout y tendait et les difficultés de la route une fois sur-

montées, le guide, ayant terminé sa tâche, s'effaçait, de sorte que l'étudiant quittait la salle du cours persuadé presque d'avoir accompli lui-même l'ascension.

Ce n'est pas seulement par ses cours que Dumas a répandu les semences de la chimie. En réalité, il fut le premier en France à adopter le système efficace d'enseignement par le laboratoire, inauguré par Liebig avec tant de bonheur; trait sans cesse dominant des Universités allemandes. Il avait installé à l'École polytechnique un laboratoire bien approprié aux expériences d'un chimiste assisté d'un aide, mais éminemment impropre à recevoir nombre d'élèves. En vue d'expérimenter avec des élèves, il fonda, dès 1832, un laboratoire de recherches à ses propres frais. Primitivement situé à l'École polytechnique, ce laboratoire fut transféré, en 1839, rue Cuvier, emplacement qu'il a gardé jusqu'en 1848. Dans ce laboratoire, il travailla de concert avec ses amis et élèves; là se réunissaient autour de lui des hommes tels que Piria, Stas, Melsens, Leblanc, Lalande, Lewy; là, furent exécutées quelques-unes de ces investigations modèles auxquelles cette esquisse a déjà fait allusion.

Quand éclata la révolution de Février, Dumas, voyant ses revenus considérablement diminués, ne put conserver un laboratoire annuellement si dispendieux, car il ne recevait que des élèves avancés et sur le pied complet de la gratuité. Pendant quelque temps, il dut renoncer à son enseignement expérimental. Sous l'Empire, son laboratoire fut transféré à la Sorbonne; là, trois ou quatre ans plus tard, il institua ses recherches sur les poids atomiques des corps simples; en 1868, ce laboratoire fut transporté à l'École centrale.

La fermeture du laboratoire de Dumas, en 1848, fut généralement considérée comme une calamité scientifique. Voici une anecdote, et l'auteur la tient de Dumas lui-même; elle prouve le regret causé par cet événement dans le monde savant. Pendant les orages de la révolution de Février, Dumas reçut, un jour, la visite d'une personne dont la famille jouit d'une certaine célébrité. Aspect étrange, manières brusques, ce n'était guère rassurant.

— « Vous avez, assure-t-on, fermé votre laboratoire, » dit le visiteur; « vous n'avez pas le droit d'en user ainsi; si vous avez besoin d'argent, en voilà; » et il étala sur la table un rouleau de billets de banque. « Prenez ce qu'il vous faut, ne vous gênez pas; je suis riche, célibataire, et je n'ai que peu de temps à vivre.

— « Mais, je ne vous connais pas, Monsieur.

— « Qu'à cela ne tienne; mon nom est Jecker; je suis un élève de l'École de médecine de Paris, et, par conséquent, de vos élèves. Je suis passionnément dévoué à la chimie organique; j'ai fait fortune grâce à mon instruction acquise à Paris; j'acquitte en ce moment une dette. »

Cette conversation n'aboutit qu'à un échange de bons rapports. Dumas ne pouvait accepter l'offre généreuse du docteur Jecker, car son esprit n'était pas alors libre pour des recherches expérimentales. Mais l'homme excellent, aux propositions si inattendues, ne l'avait trompé à aucun égard; Dumas reconnut cela bientôt.

Le docteur Jecker succombait, en 1850, à la maladie à laquelle il avait fait allusion, et, pour se conformer au conseil de Dumas, il laissait 200,000 francs à l'Académie des sciences pour la fondation d'un prix annuel destiné à provoquer les progrès de la chimie organique. L'Académie institua le *prix Jecker*, et maints chimistes ont bénéficié depuis lors du noble legs du docteur Jecker. Hélas ! le bienfait de l'oncle n'a pu préserver son infortuné neveu des fureurs de la Commune en 1871.

Presque immédiatement après la révolution de Février, de nouveaux travaux éminemment divers commencent à empiéter sur la tâche scientifique de Dumas. Les questions politiques et sociales de 1848, ébranlant la stablilité de toutes les institutions françaises, englobèrent dans des rôles politiques et administratifs bien des hommes marquants dont l'énergie était jusque-là consacrée à la science. Il eût été étrange, en vérité, que l'on n'eût pas ressenti le besoin de revendiquer Dumas et ses capacités éprouvées, pour la conduite des affaires publiques du pays. D'autre part, un savant richement doué, dont la collaboration dans le moment de trouble a été hautement réclamée de l'opinion publique, un tel

homme peut-il repousser la confiance qu'on lui témoigne pour donner tout son temps au culte de la science? A quel point il était aisé ou difficile pour Dumas de répondre à cette question, nous ne saurions le dire; ce qui est certain, c'est que, une fois sa décision prise, il ne marchanda pas son concours. Election à l'Assemblée nationale législative, élévation au ministère de l'agriculture et du commerce, admission au Sénat, présidence du conseil municipal de Paris, présidence de la Monnaie de France, telles sont les phases de sa nouvelle et rapide carrière. Que le temps et l'énergie dépensés dans ces importantes positions fussent perdus pour la science, personne, et Dumas moins que qui que ce soit, n'en peut douter. La constante succession de recherches expérimentales que les chimistes avaient eu peine à suivre jusqu'alors commençait à paraître à de plus longs intervalles, mais assez fréquemment pour montrer que leur auteur, malgré l'excès de travail exigé par tant de fonctions, ne perdait jamais de vue le développement de la science. Souvent, nous pouvons lire entre les lignes de ses écrits combien il lui est impossible de renoncer à la poursuite ininterrompue des recherches scientifiques.

Dumas, en plus d'une occasion, a clairement exprimé ce sentiment. Dans une lettre adressée, il y a quelques années, à un de ses amis, il touche précisément ce sujet : « Ma vie, » dit-il, « a été partagée entre le service de la science et celui de mon pays. J'aurais préféré demeurer le serviteur de la science seule ; mais, sorti des rangs obscurs de la démocratie, j'ai toujours pensé que mon pays avait tant fait pour moi, que je ne pouvais lui refuser aucun service. Si je me suis trompé, la science elle-même ne me tiendra pas pour coupable. En me bornant à des recherches scientifiques, j'aurais été plus heureux, ma vie aurait été moins anxieuse, et peut-être aurais-je embrassé une vue plus large de la vérité. »

Dumas, en outre, n'aurait pas été l'objet des critiques auxquelles il fait allusion. Combien la science chimique, se sont écriées quelques personnes, aurait fait des progrès plus rapides si cette force créatrice avait été dépensée à son service seul! Celui qui a donné beaucoup est blâmé de n'avoir donné davantage. Reproche étrange, en vérité! Il faut, pour l'adresser, ignorer les travaux parlementaires et administratifs accomplis par l'homme censuré de la sorte. L'activité politique de Dumas n'est certainement pas bruyante. Il aborde rarement ces questions de haute politique qui passionnent l'opinion publique, et il apparaît rarement à la tribune de l'orateur; mais c'est précisément en raison de cette réserve que son influence est plus puissante. Toutes les fois que se présente une question de science sociale, dont l'étude exige des connaissances chimiques et physiques étendues, c'est Dumas qui est chargé, par ses collègues, de résoudre le problème, et il y consacre tous ses efforts.

Lorsqu'il monte à la tribune, ce n'est pas un discours de démagogue que nous entendons, mais un essai bien pensé d'économie politique, également remarquable par la manière dont le sujet est traité à fond et par l'élégance séductrice de la forme dont l'intérêt ne meurt pas avec les circonstances éphèmères de son origine.

La carrière parlementaire de Dumas s'ouvrit presque immédiatement après la révolution de Février. Les électeurs de l'arrondissement de Valenciennes, où l'on s'occupe beaucoup de la production du sucre de betterave, espérant trouver en lui un représentant compétent pour défendre leurs intérêts, le choisirent pour député à l'Assemblée législative. Peu de temps après, le Président de la République l'appela à remplir les fonctions de ministre de l'agriculture et du commerce, et Louis-Napoléon, lui adressant cette invitation, ajouta ces paroles flatteuses : « Vous serez mon Chaptal. » Le célèbre chimiste visé par cette allusion avait occupé le même emploi sous Napoléon Ier. Parmi les projets de loi soumis par le nouveau ministre à l'Assemblée législative, on peut mentionner ceux qui sont relatifs à un crédit d'Etat pour les associations ouvrières (1849); à des banques d'assistance mutuelle pour les classes laborieuses (1849), à des institutions de crédit agricole (1850) et à un fonds de retraite pour la vieillesse; on ne doit pas oublier non plus la part qu'il prit à l'introduction de concours agricoles régionaux, à la création de l'Institut agricole, à l'établissement de bains et de lavoirs publics, à la suppression du lazaret de Marseille et à une nouvelle organisation de la quarantaine. Parmi les institutions que le

ministère de Dumas a laissées au pays, les plus importantes sont le Crédit foncier et la Caisse des retraites pour la vieillesse. La première rivalise avec la Banque de France, tandis que la seconde est d'un grand secours pour les vieillards et constitue un moyen très-puissant de racheter la dette publique, puisque toute annuité s'éteint à la mort du porteur.

Dumas devint, et il demeura jusqu'au 4 septembre 1870, sénateur du second Empire. L'auteur de cette esquisse n'essaiera pas de donner une idée des services qu'en cette qualité Dumas a rendus à son pays. N'étant pas suffisamment au courant des diverses questions auxquelles Dumas a touché, l'auteur ne serait guère apte à entrer dans les détails nécessaires à une saine appréciation. Tout ce que je puis faire, c'est donc de montrer la diversité des intérêts défendus par Dumas, c'est d'énumérer les principaux sujets que, soit sous forme de rapports rédigés au nom de commmissions (Dumas ne fit jamais partie d'une commission sans être nommé rapporteur), soit sous forme de discours spéciaux, il a soumis à l'examen du Sénat. Nous le trouvons parlant à ses collègues sur le projet de refondre la monnaie de cuivre (1852), sur une loi de drainage (1854) — l'exposition la plus lucide peut-être qui ait jamais été donnée, non-seulement de la science du drainage, mais aussi de la vaste expérience recueillie en Angleterre à ce sujet, — sur la préservation des sources minérales de France (1856), sur les marques de commerce (1857), sur les pétitions concernant le traité de commerce entre la France et l'Angleterre (1860), sur l'organisation de la médecine 1860), sur la Caisse de retraites pour la vieillesse (1864), sur les pétitions relatives à l'âge d'admission à l'examen du baccalauréat (1864), et enfin sur l'homœopathie. Dans ce dernier discours, qui n'est pas le moindre, Dumas raillait avec une *humour* inimitable la doctrine *similia similibus*; il provoqua une bruyante hilarité au Sénat.

Ayant été appelé, peu de temps après être entré au Sénat, à la vice-présidence du Conseil supérieur de l'instruction publique, Dumas résigna ses fonctions de professeur; il ne voulait pas s'exposer aux troubles que les passions politiques peuvent exciter même dans les salles de cours. Il trouva en MM. Wurtz et Henri Sainte-Claire-Deville, deux illustres représentants de la science chimique, d'habiles successeurs qui occupèrent ses chaires à l'École de médecine et à la Sorbonne.

Il était arrivé à cette période de la vie où il pouvait se promettre le loisir nécessaire pour des recherches différées, lorsque l'on réclama sa présence au Conseil municipal de Paris pour mettre fin au fâcheux état de négligence dans lequel la ville avait laissé la Sorbonne et les lycées, bâtiments dont l'Université avait l'usage, bien qu'ils appartinssent à la ville, qui devait, par conséquent, les maintenir en bon état. Il entra, avec cette mission définie, au Conseil municipal, et il fut bientôt élevé à la vice-présidence (1855), puis à la présidence (1859), position qui, sous le règne de Louis-Philippe, avait été occupée par un homme tel qu'Arago. A la tête du Conseil municipal de Paris, qu'il présida jusqu'au 4 septembre 1870, Dumas prit une part active à l'infinie variété de travaux que, pendant une période très-mémorable, ce corps influent eut à accomplir. Il est vrai que le Conseil municipal de Paris n'est qu'un corps délibérant et que le pouvoir exécutif est entre les mains du préfet de la Seine. Cependant quiconque a vu, même à distance, la merveilleuse métamorphose de Paris, qui a signalé le second empire, n'est pas tenté de regarder la présidence du Conseil municipal comme une sinécure. Mais, pour se faire une idée de la responsabilité de cette tâche, de l'étendue et de la multiplicité de travaux et du sacrifice de temps et du labeur qu'exige l'accomplissement de ces devoirs, il faut lire l'allocution que Dumas, résumant les travaux accomplis par son administration, adressait au préfet de la Seine le 28 octobre 1869.

En exécutant les étonnants changements que cette époque a inaugurés pour Paris, le Conseil sentit naturellement la nécessité de pourvoir la métropole d'un système de veines et d'artères grâce auquel il fut possible de fournir de l'eau fraîche à la population qui augmentait tous les jours et d'enlever sûrement et promptement les matières fécales

ainsi que les autres immondices. Le préfet de la Seine élabora un plan très-remarquable pour résoudre cette importante question d'hygiène publique.

Au commencement de 1859, ce plan, en même temps que d'autres propositions ayant le même objet, fut soumis à la municipalité de Paris, qui nomma une Commission des eaux chargée spécialement d'examiner ces projets, et, dès le 18 mars, Dumas, au nom de cette dernière, présenta au Conseil municipal un rapport approfondi traitant d'abord la question des eaux. Ce rapport est si intéressant que nous ne pouvons résister à la tentation d'en reproduire quelques traits généraux.

Le problème à résoudre était de fournir à une population de 2,000,000 d'habitants, à raison de 200 litres par habitant, de l'eau pure et fraîche, ayant une température constante, et porter cette eau aux étages les plus élevés des maisons situées dans les plus hauts quartiers de la ville. Trois plans principaux furent présentés pour la solution de ce problème.

Tous ceux qui connaissent Paris doivent se rappeler la belle chute de la Seine, près du Pont-Neuf, en face du quai de la Monnaie. Mary, inspecteur général des ponts et chaussées, avait déjà conçu l'idée de se servir de cette chute comme de force motrice pour élever à la hauteur nécessaire l'eau à distribuer dans la ville. Girard, le célèbre ingénieur hydraulicien, poursuivant cette idée, proposait à la Commission d'ériger un système de turbines qu'il avait inventé pour utiliser cette chute. Il y avait, d'autre part, un projet approfondi de l'ingénieur Lechâtelier, qui proposait d'élever l'eau au moyen de machines à vapeur de la force de 100 chevaux chacune. Selon les deux plans, on se serait servi de l'eau de la Seine qui aurait été puisée dans le haut de la rivière et filtrée avant d'être distribuée. Opposé à ces deux projets était celui du préfet de la Seine, magnifique conception de l'ingénieur Belgrand, qui, rejetant toutes les dispositions artificielles, voulait faire monter, par la chute naturelle, l'eau à introduire dans la ville. Puiser dans les vallées de la Somme et de la Soude, et dans celle de la Dhuis, de la Berle et du Sourdon, l'eau atmosphérique qui s'accumule dans la craie de la Champagne, où elle repose sur l'argile imperméable et forme comme un lac souterrain; conduire cette eau à Paris et l'élever dans des réservoirs de 80 mètres d'altitude pour la distribuer dans la ville : le projet de Belgrand n'était rien moins que cela. A cette fin, l'eau devait franchir une distance de 253 kilomètres, en traversant 17 ponts; elle devait parcourir 6 kilomètres sur arcades, 7 kilomètres en syphons et 28 kilomètres en souterrains. Les études préliminaires durèrent plusieurs années; elles correspondaient à la magnificence du projet. Les propriétés hydrauliques du sol furent étudiées avec le plus grand soin sur une étendue de plus de 75,000 kilomètres carrés; 194 sources, ainsi que les ruisseaux et rivières des environs furent jaugées et analysées; enfin, les variations diurnes de volume et de limpidité des ruisseaux et rivières furent observées pendant plusieurs années à vingt-cinq stations bien choisies. Le coût de toute l'entreprise fut estimé à 30 millions de francs.

Dumas examine tous ces projets, et spécialement les nombreuses questions suggérées par le projet de Belgrand, avec une connaissance des détails que peuvent donner seulement plusieurs années d'études : beau témoignage des soins consciencieux de l'auteur.

Le rapport donna lieu à une discussion très-animée dans le Conseil municipal. Tous ceux des membres du Conseil, qui étaient de Paris, regardaient l'eau de la Seine comme la plus belle et la plus pure du monde, de sorte que, pour faire adopter la proposition, il était nécessaire de fournir des preuves positives de l'état de pollution de l'eau que les machines de Chaillot fournissaient aux habitants.

Mais lorsque Dumas eut montré qu'avec quarante-deux mètres de l'eau de la Seine, un mètre cube d'eau d'égout passait sous les arches du Pont-Royal, et que cet odieux mélange était élevé par les machines de Chaillot et distribué aux citoyens, les fanatiques admirateurs de la nymphe de la Seine commencèrent eux-mêmes à suspecter sa virginité. Leurs soupçons furent pleinement confirmés lorsque des spécimens de l'eau de la Seine et de l'eau de la Dhuis ayant été conservés, en bouteilles, pendant quelques semaines, la dernière resta claire, inodore et potable, tandis que la première était trouble, visqueuse, nauséabonde et tellement repoussante que nul n'eût été tenté de la boire. Convaincu ainsi par

une chimie à sa portée, le Conseil fut amené à voter les fonds nécessaires pour amener l'eau des sources de la Dhuis. C'est en grande partie grâce aux puissants efforts de Dumas, maintenus contre l'opposition la plus déterminée, que le projet de faire venir de l'eau de source, au moyen d'aqueducs et de tunnels, l'emporta sur le projet rival de pourvoir la ville d'eau de la Seine, élevée par des machines, et que la ville de Paris doit des travaux hydrauliques qui peuvent être comparés aux œuvres gigantesques de l'antiquité romaine.

Une circonstance vint bientôt démontrer les avantages que l'usage de l'eau de la Dhuis pouvait offrir à l'hygiène publique. Lors de la dernière visite du choléra à Paris, les quartiers les plus élevés de la rive droite, qui recevaient déjà l'eau de la Dhuis, furent des moins affectés, si même ils ne furent entièrement épargnés. Ces mêmes quartiers étaient auparavant les plus exposés aux épidémies.

Pendant que se poursuivaient ces grands travaux hydrauliques, le Conseil municipal ne perdait pas de vue les autres ressources qui se présentaient d'elles-mêmes. On sait que, sous les auspices d'Arago, prédécesseur de Dumas à l'Hôtel-de-Ville, Mulot avait obtenu un magnifique succès en creusant le puits de Grenelle. L'idée se présentait dès lors d'augmenter l'approvisionnement d'eau en créant des sources artificielles semblables dans d'autres quartiers de Paris. Dès 1853, l'ingénieur hydraulicien Kind avait proposé de forer un second puits ayant un diamètre de 60 centimètres. (Le diamètre intérieur du puits de Grenelle n'était que de 30 centimètres.) Le travail fut commencé le 23 décembre 1854, à Passy, à une distance de 3,500 mètres du puits de Grenelle, et, en mars 1857, une profondeur de 520 mètres avait été atteinte sans incident remarquable. Mais alors se présentèrent une série d'obstacles qui, pendant un certain temps, parurent remettre toute l'entreprise en question, et qui ne purent être surmontés que par d'énormes sacrifices. Le courage des commissaires ne faillit pas, et, le 11 septembre 1861, Dumas eut la satisfaction d'annoncer à l'Académie des sciences le brillant succès de cette grande expérience, pour laquelle la ville de Paris avait dépensé plus d'un million de francs. Le 21 septembre, à midi, l'eau jaillit en telle abondance que le puits fournit 15,000 mètres cubes dans les premières vingt-quatre heures. Cette quantité s'éleva ensuite à 25,000 mètres cubes et demeura finalement à une moyenne de 21,000 ou 22,000 mètres cubes. Le rapport de Dumas donne un grand nombre de détails très-intéressants, principalement sur l'effet que l'ouverture du nouveau puits eut sur le puits de Grenelle. Le rendement de ce dernier baissa, en conséquence, de 900 à 777 mètres cubes; l'écoulement demeura constant à ce jaugeage, au bout de trente heures. Une journée n'avait donc pas suffi pour établir l'équilibre de l'eau dans les deux puits, distants de 3,500 mètres l'un de l'autre.

A la question de l'arrivage de l'eau dans les villes se rattache étroitement celle de leur enlèvement rapide et efficace. Ce besoin est un corollaire du premier. Les opinions les plus opposées sur ce sujet ont été soutenues au Conseil municipal, sous la présidence de Dumas. La disposition des égouts d'une cité telle que Paris présente une série de difficultés dont l'importance ne peut être appréciée que par ceux qui ont été aux prises avec elles. Dumas n'a jamais publié sur les égouts de Paris un rapport approfondi comparable au document qui concerne l'arrivage des eaux; mais il a exprimé fréquemment, et de manière à ne laisser aucun doute, son opinion sur la matière. Naturellement, les ingénieurs n'hésitaient pas; il fallait construire des égouts pour recevoir les immondices et fournir une quantité d'eau suffisante pour les entraîner dans la Seine, qui, faisant fonction d'égout collecteur de la ville, entraînerait les eaux impures à distance et finalement à la mer. Ce système, appliqué à des villes situées sur les bords d'un fleuve rapide, peut être défendu; mais une rivière, dont le cours paisible et sinueux conserve l'eau longtemps à la proximité de la ville, serait promptement souillée de germes d'infection qui ne tarderaient pas à rendre cette dernière inhabitable. Dumas n'accepta jamais une telle proposition et affirma avec une persévérance invariable la nécessité de conserver et d'utiliser les eaux d'égout pour l'agriculture, de transformer les éléments solides en engrais, par dessiccation en vases clos, et d'employer la partie liquide comme agent d'irrigation.

L'éclairage de Paris et de ses faubourgs était, à cette époque, entre les mains de différentes Compagnies qui fournissaient leur gaz à différents prix et de diverses qualités. La Compagnie principale avait consenti à des conditions absurdes, quant au pouvoir éclairant du gaz qu'elle s'était engagée à fournir, et, en conséquence, elle était condamnée invariablement à 1,000 francs d'amende par jour pour manque de pouvoir éclairant. Toutes ces difficultés furent terminées par une longue série de recherches exécutées dans le laboratoire de Dumas. L'adoption d'un nouveau brûleur augmenta, sans dépense, la quantité de lumière fournie aux voies publiques. En outre, des combinaisons nouvelles et économiques permirent de réduire de 25 pour 100 le prix du gaz pour les individus, aussi bien que pour la ville, et, en même temps, assurèrent à la caisse municipale une part dans les profits, qui s'élève à 8 ou 10 millions de francs. Maintes autres villes ont suivi l'exemple de Paris; elles ont passé des conventions identiques avec les Compagnies qui leur fournissent le gaz, et adopté le système introduit par Dumas et Regnault pour la vérification du pouvoir éclairant et de la pureté de ce produit. Depuis cette époque, les collisions entre les municipalités et lesentrepreneurs, collisions jusqu'alors si fréquentes, ont entièrement disparu.

Dumas nous dit, à cet égard, qu'on a triplé à peu près la quantité de lumière projetée sur le sol, en élargissant la fente de chaque bec et en diminuant la hauteur de la lanterne. Ici peut trouver place une anecdote que l'auteur a puisée à la meilleure source. Dumas était impatient de voir l'effet que ce changement produirait sur les habitants, s'il était réalisé subitement dans une partie importante et centrale de Paris. Les becs furent changés en un jour, de sorte que deux nuits successives permirent de comparer l'ancien et le nouveau système d'éclairage l'un avec l'autre. Dès la nuit venue, Dumas traversa les rues et put jouir, mais jouit seul, des fruits de son travail prolongé; personne ne remarquait qu'un changement se fut produit. Le lendemain, à une heure favorable, il proposa à son ami Balard de venir faire un tour avec lui. Pendant la promenade, Dumas disait de temps en temps :

— « Ne trouvez-vous pas que le gaz paraît plus brillant que d'habitude? »

Mais Balard ne voyait rien et reprenait le cours de la conversation. Quelques jours plus tard, les boutiquiers de la rue Saint-Honoré, qui n'avaient rien changé à leurs propres becs, plus attentifs que le public et que Balard, vinrent, non pour remercier le Conseil municipal des perfectionnements apportés à l'éclairage des rues, — loin de là, — mais pour se plaindre de ce que la Compagnie fournissait à la ville de meilleur gaz qu'aux particuliers. Auparavant, les devantures brillaient plus que la rue, disaient-ils; maintenant, la rue éclipsait les devantures; et, pourtant, la quantité de gaz brûlé dans leurs étalages n'avait pas été réduite. Telle est la récompense réservée aux hommes qui ont la charge des affaires municipales : indifférence, sinon ingratitude.

Nous avons encore à rappeler une dernière phase de la vie officielle de Dumas. En 1867, la science chimique, en France, fit une grande perte par la mort regrettable de Pelouze, dont nous avons déjà eu l'occasion de citer le nom à propos des *Éloges historiques* de Dumas. Pelouze avait été président de la Commission des monnaies, et, après sa mort, on fit de grands efforts, en certains lieux, pour enlever aux milieux scientifiques une fonction regardée, pour ainsi dire, comme une dotation de la science. Ces efforts, heureusement, échouèrent. A la onzième heure, Dumas se présenta lui-même comme candidat. Il eût été difficile de méconnaître une revendication aussi légitime. Dès le règne de Louis-Philippe, Dumas avait été habituellement consulté sur les questions monétaires. A la requête du ministre des finances, il avait souvent inspecté les Monnaies provinciales de France, et, en plus d'une occasion, il avait été chargé de défendre, en qualité de commissaire royal, les différentes propositions législatives que le gouvernement présentait aux Chambres sur les affaires monétaires. En 1839, le ministre l'avait chargé de l'importante et délicate mission d'étudier les procédés et les appareils de la Monnaie de Londres. Dumas s'était acquitté de cette mission et avait rédigé un Rapport comprenant, indépendamment de documents spéciaux, les résultats de ses recherches sur la composition, le poids réel et le prix de revient des monnaies françaises, rapport qui, bien que tiré à une douzaine d'exemplaires seulement,

pour l'usage d'une Commission supérieure, a été la base de maintes décisions d'État et de bon nombre de décisions ultérieures des commissions. On peut citer aussi quelques mémoires sur la fabrication des monnaies, entre autres une note sur les pièces de cuivre en circulation et sur l'utilisation de ces dernières pour la fabrication des monnaies de bronze, note lue devant l'Institut, le 13 juillet 1846, ainsi que deux rapports adressés au Sénat sur la refonte de la monnaie de cuivre (2 mai 1852) et sur un nouveau frappage de monnaies d'argent (12 mai 1864).

Au commencement de l'année 1868, Dumas était nommé directeur de la Monnaie de France. Fait singulier, il semblait prévoir son passage éphémère dans ces fonctions; il ne s'installa point dans la demeure somptueuse qu'elles comportaient; il préféra l'aisance et la tranquillité de son modeste intérieur de la rue Saint-Dominique aux splendeurs du palais situé quai de Conti.

Avec la chute du second Empire, la carrière politique et administrative de Dumas fut brusquement terminée. Le Sénat avait cessé d'exister, et dans les jours d'orage qui suivirent, le Conseil municipal avait naturellement changé. Même à la Monnaie, où la riche expérience de Dumas et son rare talent organisateur auraient pu encore être utiles à l'intérêt public, cet homme, qui joua un rôle si marquant dans le gouvernement impérial, dut abandonner ses fonctions. Depuis son départ, l'administration de la Monnaie française a passé entre les mains d'un directeur administratif. Étrange coïncidence : en France et en Angleterre, la monnaie avait été perdue pour la science ! Le nombre des grandes positions sociales que l'État peut conférer au mérite scientifique éclatant est plus particulièrement, en Angleterre, si limité, que cette perte est bien déplorable. Quelle belle occasion pour un ministère anglais de mettre en avant, même indirectement, les intérêts de la science ! Puisse-t-on rendre à cette dernière un emploi qui fut jadis occupé par l'immortel Newton et qu'ont honoré plus récemment des hommes comme sir John Herschell et Thomas Graham !

En quittant ses places officielles, Dumas se trouva, à l'âge de soixante-dix ans, en possession de l'*otium cum dignitate*; mais il n'entendit jamais pratiquer cette devise qu'à la manière cicéronienne. Depuis sa retraite des fonctions politiques et municipales, Dumas appartient plus exclusivement à la science. Point d'aspiration en chimie à laquelle il ne prenne part, point de problème dans le domaine de la chimie, de la physique ou de la physiologie, à la solution duquel il ne s'estime heureux de contribuer; point de mouvement scientifique d'aucune sorte, pour l'avancement duquel il ne s'empresse d'ouvrir le trésor de sa mûre expérience ou de prêter au moins le prestige de son nom. Mais il n'est jamais plus heureux que quand, en servant la science, il peut en même temps satisfaire les besoins matériels et développer le bien-être de ses concitoyens. Les occasions de goûter ce bonheur ne lui font pas défaut.

Parmi les nombreuses entreprises d'intérêt public auxquelles, en dernier lieu, Dumas a pris grande part, il y en a deux sur lesquelles il faut un peu insister, à raison de leur importance universelle. Nous voulons parler de la Commission internationale permanente du mètre et de la Commission du passage de Vénus.

Tout le monde sait qu'en 1869, le Gouvernement français, accédant à la demande de l'Académie des sciences et au vœu des corporations et sociétés savantes des autres pays, avait invité les divers États de l'Europe et de l'Amérique à envoyer des délégués à Paris, en vue de former une Commission internationale, sous les auspices de laquelle un mètre étalon (*mètre à traits*), devant servir de prototype international, serait construit. Cette Commission internationale (Commission internationale du mètre) se réunit pour la première fois en août 1870 et de nouveau, après la conclusion de la paix, en septembre 1872. Le résultat de la délibération fut la proposition d'une surveillance internationale des poids et mesures, fonctionnant d'une manière permanente, c'est-à-dire la fondation d'un Bureau international des poids et mesures à Paris, la création d'un Comité exécutif international et enfin la décision de confier la construction du mètre typique à la section française de la *Commission du mètre*. En même temps, avant de se séparer, on nomma un

Comité chargé de surveiller les importants travaux de la section française et, en général, les résolutions de la Commission internationale.

En octobre 1873 et, de nouveau, dans le même mois 1874, le Comité pria le Gouvernement français de faire des démarches en vue de convoquer à Paris une conférence diplomatique internationale chargée d'aviser au meilleur moyen d'établir le Bureau proposé. Cette conférence se réunit le 1er mars 1878, sous la présidence du duc Decazes, alors ministre des affaires étrangères, et la première résolution fut de nommer une Commission spéciale, composée de personnages scientifiques versés dans la matière, et tenue de préparer le projet en détail pour la discussion.

C'est à ce moment que Dumas, qui n'avait pas encore fait partie de la Commission, fut mêlé à ses travaux, où il exerça sur-le-champ une influence du plus grand poids. Il avait été nommé délégué scientifique à cette conférence diplomatique qui, à son tour, lui confia la présidence de la Commission spéciale susmentionnée. Guidée par le tact consommé de Dumas en affaires, tact si souvent manifesté, la Commission accomplit rapidement sa tâche, et, dès le 12 avril, Dumas pouvait remettre le résultat des travaux à la conférence.

Dans un discours magistral, dont le texte entier est conservé dans les minutes de la conférence, il esquisse en traits lumineux le mouvement qui a provoqué ces démarches; il montre que, dès la première Exposition internationale de 1851, à Londres, les nations se sont de plus en plus convaincues de la nécessité d'un système international de poids et mesures; que, sous l'influence de cette conviction, le système métrique a été presque universellement adopté dans le laps, relativement court, de vingt années; que, par suite de cette adoption générale, on a trouvé un intérêt de plus en plus grand à préserver les types étalons du mètre et des poids qui en dérivent, et que, maintenant, on propose d'en confier la garde à un Comité international qui serait établi en permanence à Paris.

Le discours éloquent de Dumas, — telle est l'opinion librement exprimée par des membres de la conférence, — décida la victoire.

Lorsque la conférence s'était réunie pour la première fois, les opinions des délégués étaient très-divisées; elles l'étaient même tellement, qu'une fois tout le projet parut en danger. Dumas réussit à obtenir les adhésions, sans réserve, de quatorze États, sur vingt qui étaient représentés à la conférence; cinq adhérèrent, mais désirèrent soumettre la question, encore une fois, à leurs Gouvernements respectifs, et un seul État, la Hollande, tout en admettant la nécessité de grandes précautions pour la conservation des étalons, éleva des objections contre la nomination d'un Comité permanent international.

Tout le monde sait que, pendant plusieurs années, le Comité international des poids et mesures a fonctionné activement; mais peu de personnes savent quelle puissante influence Dumas a exercée sur la création de ce Comité.

Dumas, en vérité, semble prédestiné à la présidence, car nous le trouvons à la tête de la Commission surveillant les préparatifs de l'expédition française chargée d'observer le passage de Vénus. Comment se fait-il qu'une tâche essentiellement astronomique ait été confiée à un chimiste?

Lorsqu'en 1872 et en 1873, l'Académie discuta les mesures à prendre pour permettre aux astronomes français de participer aux observations du passage de 1874, une circonstance singulière se produisit : Le Verrier, qui, par sa position scientifique, paraissait avoir le privilége de prendre la direction de cette affaire, se retira de l'entreprise. Le célèbre astronome exprima sa répugnance à favoriser les grandes dépenses de force et d'argent, nécessairement impliquées par ces grandes expéditions astronomiques, puisque l'on pourrait bientôt atteindre plus rapidement et plus sûrement le principal objet de ces expéditions, c'est-à-dire déterminer le rapport entre les dimensions de la terre et celles du système planétaire, — l'observation de l'influence perturbatrice que la masse terrestre exerce sur le mouvement des planètes voisines suffisant à cet effet.

Toutefois, les autres astronomes français ne partageaient pas ce sentiment de défaveur provenant des convictions scientifiques de Le Verrier. Avec les géographes et les hydro-

graphes, ils attachaient une importance considérable à l'expédition. Des chimistes et des physiciens ne pouvaient pas non plus refuser leur intérêt à l'observation de phénomènes de nature à profiter grandement à la photographie de précision. La difficulté fut heureusement résolue. On vit avec plaisir, dans ces circonstances, Dumas, qui se souvenait peut-être de ses relations d'autrefois avec Laplace, ne pas hésiter à se placer à la tête du mouvement, auquel s'associèrent plusieurs des plus éminents astronomes et physiciens français.

C'est ainsi que l'expédition française pour l'observation du passage de Vénus fut heureusement organisée et que Dumas, dès le 9 octobre 1876, pouvait annoncer à l'Académie des sciences la publication d'un premier volume d'observations.

Favoriser les progrès de la science était un besoin pour Dumas. Les positions qu'il occupait à l'Institut et à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale lui fournirent toujours le moyen de se livrer à cette noble passion. Nommé, dès 1832, membre de l'Académie des sciences, en remplacement de Sérullas, Dumas succéda à Flourens, en qualité de secrétaire perpétuel, dès 1868.

En ce qui concerne la Société d'encouragement, il est le troisième président de cette Société qui fut fondée dès le commencement du siècle (1802); il avait été précédé par Chaptal et Thénard; ce dernier abandonna la présidence en 1845. Les fonctions de président expirent avec l'année; mais le président actuel a été réélu pendant trente-quatre ans.

Toujours consciencieux dans l'accomplissement des tâches entreprises, Dumas, aujourd'hui qu'il est débarrassé des tracas de la vie officielle, s'occupe de remplir ces fonctions avec une énergie encore plus grande qu'auparavant, s'il est possible. Mais c'est surtout en qualité de secrétaire perpétuel de l'Institut qu'il déploie cet ardent amour de découverte scientifique, cet intérêt continu au progrès de la pensée, qui font la joie de ses amis et l'admiration de ses contemporains. Interprète toujours prêt des recherches d'autrui, il relève toujours la valeur de ce qu'il communique, en ajoutant des observations tirées du trésor de sa propre expérience, et souvent il montre ainsi des aspects nouveaux que n'avaient pas prévus les auteurs de ces recherches. Ce vif intérêt pour le travail des autres, cette pénétration dans leurs vues, cette profonde sympathie pour les aspirations de la jeune génération de chimistes : voilà le secret qui a conservé intacte la jeunesse intellectuelle de Dumas, qui l'a mise à l'abri du sentiment d'isolement, attristant si souvent le soir de la vie, lorsque, un à un, les amis, les compagnons de route avec lesquels nous avons parcouru les sentiers ensoleillés de la jeunesse disparaissent de la scène.

On a souvent observé ce trait particulier des dernières années de la vie : l'élément spéculatif recule, tandis que les recherches qui ont une tendance pratique, celles qui sont relatives au bien-être de l'homme, appellent davantage l'attention. Cette observation convient à Dumas; c'est surtout sur des sujets de chimie appliquée qu'il s'adresse maintenant à l'Académie. Partant généralement de notices soumises à l'Institut, il abordera la désinfection des eaux d'égout des grandes villes, la purification de l'air des salles d'hôpital, le caractère vénéneux de la vapeur de mercure, la contamination de l'eau par le plomb, ou bien, résumant des recherches antérieures, les maladies du ver à soie, les ravages du phylloxera et les procédés employés pour l'extermination de ce parasite; ou bien il insistera sur l'examen des substances alimentaires, donnera son opinion sur le pouvoir nutritif du cacao, sur les valeurs relatives du blé moulu et du blé non moulu, ou sur l'approvisionnement de Paris en viandes, ou, enfin, il empruntera ses sujets à la technologie chimique et parlera du nickélage, de l'effet du grand froid sur les métaux et de choses semblables.

Du reste, les matières d'intérêt purement scientifique ne manquent pas non plus. Les intéressantes recherches sur la fermentation de l'alcool (1872), ainsi que le le récent et très-important mémoire sur l'occlusion de l'oxygène dans l'argent (1878), mémoire que nous avons déjà cité, appartiennent à ce genre. D'autre part, les importantes communications de Pictet et de Cailletet sur la liquéfaction des gaz, les singulières observations

spectroscopiques de Norman Lockyer ne pouvaient manquer de faire revivre les prédilections spéculatives des jeunes années.

Il n'est guère besoin d'ajouter qu'à toutes les solennités impliquant une manifestation d'éloquence, Dumas est invariablement le porte-parole de l'Institut. Lorsqu'en 1872, les membres de l'Institut résolurent de célébrer la quatre-vingt-sixième anniversaire de la naissance de Chevreul, en présentant une médaille au vénérable Nestor de la chimie, qui choisir pour prononcer le discours, qui, sinon l'illustre collègue de Chevreul, car quel autre membre avait été si longtemps témoin oculaire des glorieux services rendus par Chevreul à la science?

De même, lorsqu'en 1874, un message traverse l'Atlantique, message par lequel l'empereur Don Pedro II annonce à ses collègues, sur les bords de la Seine, que la France et le Brésil sont désormais physiquement unis, qui, si ce n'est le grand philosophe chimique de l'Académie, pouvait être chargé de répondre au correspondant impérial?

Dumas ne laisse jamais passer un grand nombre de séances sans prendre la parole à l'Institut ou à la Société d'encouragement. Aussi ceux qui, séparés par des distances considérables, n'ont plus, comme au début de la vie, la bonne fortune de se rencontrer souvent avec Dumas, se plaisent à recevoir, semaine par semaine, en ouvrant les *Comptes-rendus* ou le *Bulletin de la Société,* les nouvelles bien venues de sa santé continue et de son activité incessante.

Qu'à des services scientifiques, prolongés pendant plus d'un demi-siècle, la science ait accordé, d'une main libérale, une large part de ses marques d'honneur extérieures, on ne pouvait que s'y attendre; il n'est pas d'Académie, pas de Société savante qui n'ait regardé comme un honneur d'inscrire le nom de Dumas sur ses registres.

Membre de l'Institut de France dès l'âge de trente-deux ans, Dumas a remporté, en temps opportun, toute la moisson de distinctions réservée à ceux qui cultivent la science. Il devint correspondant de l'Académie des sciences de Berlin en 1834 et membre étranger de la Société royale de Londres, en 1840. Il est membre honoraire des Sociétés chimiques d'Angleterre, de France et d'Allemagne. Ces Sociétés, dont la seconde a pris naissance dans le laboratoire de Dumas, l'élurent, naturellement, aussitôt qu'elles eurent été instituées. En 1843, la Société royale lui décerna la médaille de Copley, qui est si convoitée. J'ai déjà dit qu'il fut le premier à obtenir la médaille de Faraday, don de la Société chimique de Londres. Dumas est chevalier de l'Ordre *pour le mérite,* le plus grand honneur scientifique que l'Allemagne puisse accorder. Ajoutons qu'il a reçu la grand'croix de la Légion d'honneur et qu'il est décoré d'un bon nombre d'Ordres de la chrétienté.

En approchant de la fin de cette biographie de notre grand contemporain, l'auteur éprouve naturellement quelque embarras. On a présenté la naissance et la parenté du héros, soigneusement énuméré les traits saillants de sa vie; on s'est complu à s'arrêter sur ses mérites éclatants et l'on a tâché de les retracer en les encadrant dans leurs circonstances propres; mais on reconnaît avec peine que ce portrait n'est encore qu'une grossière ébauche. Nous n'avons pas encore parlé du caractère de l'homme, de l'excellent naturel qui séduit ses amis, de son empressement toujours assuré à donner des conseils et des secours, d'où l'affection de ses collègues, de l'intégrité de sa vie, d'où l'estime de ses concitoyens. On n'a garde de trop s'étendre sur ces nobles qualités, afin d'échapper au reproche de flatterie, qui eût blessé à la fois le sujet et l'auteur de cette esquisse. Le futur biographe de Dumas, puisse cette occasion être bien éloignée! achèvera le portrait esquissé ici en quelques lignes. Certaines de ces qualités cependant sont si caractéristiques que ce serait abuser de la réserve si, par crainte de pécher, nous négligions de les mentionner, d'autant plus qu'il suffira de citer ses propres paroles.

Dumas est français dans le plus beau et le plus large sens de ce mot. Rien ne lui est plus cher que son pays natal auquel il est passionnément attaché. Ses nombreux discours et mémoires en tout genre lui offrent nombre d'occasions de témoigner ce patriotisme, occasions plus fréquentes que dans la vie ordinaire d'un savant. Alors le langage chez lui revêt un chaud coloris propre à un méridional, soit qu'il repousse les attaques à l'hon-

neur de la France en termes d'une véhémence passionnée, ou célèbre la gloire de ce pays, dans des accents presque dithyrambiques.

Sur ceux qui, ayant une connaissance superficielle de la France et des Français, se croient autorisés à prononcer des jugements peu flatteurs, quelle impression doit produire l'apologie où, dans son discours sur Guizot, il défend la patrie injuriée !

« Quand la France, se calomniant elle-même, étale sur la scène ou dans ses romans les défaillances de ses grandes villes et veut faire croire à la décadence de sa civilisation, ne l'écoutez pas ! Elle oublie les vertus sérieuses pratiquées sans bruit dans les campagnes, où le laboureur qui ouvre la terre, qui sème et qui moissonne, retrempe par le travail de la vie réelle des forces affaiblies ailleurs par les entraînements de la vie factice. Non ! cet état subalterne et matériel qui caractérise les nations en décadence ne nous envahira pas, et nos enfants, espoir de la patrie attristée, dont l'ardeur au travail redouble avec ses malheurs, ne répudieront jamais l'héritage glorieux de l'intelligence et des idées, héritage intact du moins que nos pères nous ont légué. »

Les paroles de Dumas respirent toujours un franc et viril patriotisme. Jamais il n'est plus heureux que quand il célèbre les grands exploits de son pays, loue les progrès de la science dus aux efforts des savants français et particulièrement les progrès que la chimie doit aux immortels travaux de Lavoisier. Mais sa louange n'est point bornée à un pays. Il ne sait ni oublier ni rabaisser les mérites scientifiques des autres contrées.

L'admiration et l'enthousiasme de Dumas pour sa patrie ne sont pas partagés par les Anglais et les Allemands, selon les probabilités, au même degré que par les Français. En Angleterre aussi bien qu'en Allemagne on incline à croire que le premier article du *Credo* des Français est la conviction de leur supériorité sur les voisins. Il y a sans doute un grain de vérité dans cette opinion, et il ne serait pas difficile de trouver dans les écrits de Dumas des passages susceptibles d'une telle interprétation. En effet, voyez le panégyrique où, dans une éloge historique de Guizot, il loue sa France bien-aimée :

« Comme type des pays civilisés, M. Guizot choisit la France, non pour encenser la vanité nationale, mais parce que, dans la prospérité, notre patrie a toujours porté avec désintéressement sa puissance et sa politique au secours des pensées généreuses ; parce que, dans le malheur, elle n'a jamais perdu le respect de sa dignité ; parce qu'il n'est aucun grand principe de civilisation qui n'ait d'abord passé par la France avant de se répandre ; parce que, riche en idées et en force, elle a toujours mis ses forces au service des idées ; parce que notre langue, nos mœurs, notre esprit sympathique ont fait notre nation la plus propre de toutes à marcher à la tête de la civilisation européenne.

Mais de telles exagérations ne sont pas fréquentes dans l'éloquence de Dumas. Il n'est en aucune sorte atteint de l'aveuglement qui obscurcit les esprits étroits parmi ses compatriotes, et à l'occasion il attaque cette manie dans une fine satire.

Dans l'éloge historique de Geoffroy Saint-Hilaire, il compare les animaux domestiques avec le nombre des espèces sauvages.

« Les espèces que la France ne possède pas étant supprimées, il en reste trente environ que nous avons appropriées à nos besoins ; et, comme nous sommes accoutumés à nous regarder comme le centre de la création, nous dirions volontiers que, pour une seule espèce utile, la nature en a produit cinq ou six mille qui ne servent à rien, puisque nous n'en tirons aucun profit direct. Est-il nécessaire, après avoir rappelé ces nombres, d'expliquer la passion avec laquelle Isidore Geoffroy Saint-Hilaire a poursuivi l'étude de la domestication des animaux. »

D'autre part, il ne manque jamais l'occasion propice de présenter les autres nations comme exemples à ses compatriotes. Parlant à la Chambre des députés longtemps avant la Révolution de février : « Relativement, dit-il, au monnayage français, et il faut reconnaître ce désavantage pour y remédier, il ne vaut pas celui de l'Angleterre qui est inférieur à celui de l'Allemagne. Par conséquent, notre monnayage est aujourd'hui le pire de l'Europe. »

Lorsque dans le discours de Clermont, auquel nous avons fait allusion, il veut montrer le mouvement scientifique qui résultera d'une association française; avec quelle éloquence il exalte l'institution sœur en Angleterre! Comme il sait bien dépeindre les bienfaits décentralisateurs de l'Association britannique. Avec quelle franchise il reconnaît la nécessité d'une semblable influence en France, avec quelle force il presse ses concitoyens d'imiter le noble exemple offert par la vieille Angleterre!

« La science et l'art sont de l'argent! Cette double vérité fut comprise; les Universités anglaises réformèrent leur enseignement; de nombreuses écoles de dessin furent créées; les écoles de science pratique se multiplièrent. L'association britannique, prenant la direction de ce mouvement de l'opinion, en ce qui concerne les sciences n'a pas cessé depuis lors de répandre le goût de la philosophie naturelle parmi les gens du monde et de solliciter, en vue de ses progrès, le zèle de tous les esprits éclairés du Royaume-Uni. L'exemple qu'elle nous donnait était utile à observer et bon à suivre. Cette association, qui nous a servi de modèle, compte un demi-siècle d'existence; la science anglaise ayant repris son rang par l'impulsion qu'elle en a reçue, il est opportun de signaler les procédés dont elle a fait l'emploi.

« Elle ne reçoit rien du budget; s'appuyant sur l'initiative privée seule, elle réunit en un solide faisceau l'aristocratie de la science et celle du rang ou de la fortune, faisant concourir ainsi vers un but commun les aspirations désintéressées des savants, les calculs prévoyants des industriels, la bonne volonté des hommes du monde et la sagesse des hommes d'État intervenant à titre privé.

« A côté des professeurs de ses Universités, l'Angleterre voit figurer sur les listes de l'Association britannique, les noms de tous les représentants des anciennes familles; pour la présider, les membres de la Chambre des lords alternent avec les maîtres de la science. Le prince Albert, éloigné de l'action politique par les lois du pays qui l'avait adopté, donnant un exemple bien digne d'être médité, se mêlait activement aux travaux de l'Association. Dès son arrivée en Angleterre, il mettait à son service le prestige de sa situation, et, par un juste retour, il en recevait le bénéfice d'une cordiale popularité. C'est ainsi que, dans cette république aristocratique, la vieille noblesse anglaise conserve son autorité sur l'opinion, accoutumée à la voir aux premiers rangs dès qu'il s'agit de la grandeur de la nation, figurant à la tête des troupes sur le champ de bataille, commandant les navires dans les luttes de la mer, défendant le commerce à l'étranger, provoquant, par son exemple, les progrès de l'agriculture, suscitant, par ses capitaux, les nouveautés de l'industrie, éclairant par ses travaux personnels les spéculations de la science pure et donnant partout l'exemple du travail, du dévouement et du patriotisme. C'est ainsi que s'est fondée une puissance dont on peut dire que, si elle ne veut pas tout ce qu'elle peut quand il s'agit des autres, dès qu'il s'agit de ses intérêts, elle peut tout ce qu'elle veut.

« L'Association britannique, dès ses débuts, a défini son terrain, s'en est emparé avec fermeté et n'en est pas sortie sans intervenir dans la marche des autres institutions du pays; elle donne une forte impulsion et une direction plus systématique aux recherches scientifiques; elle facilite les rapports des personnes vouées au culte de la science dans les diverses parties du Royaume-Uni, soit entre elles, soit avec les savants étrangers; elle appelle l'attention générale sur tous les sujets se rapportant aux sciences, et elle écarte tout obstacle de nature publique qui serait capable d'en empêcher ou d'en retarder le progrès. Tel est son programme; telle est restée sa loi. »

L'Association britannique se réunit chaque année pour une session de huit jours, parfois dans une des villes illustres des vénérables universités, parfois dans un des centres manufacturiers importants du royaume, ou dans un des districts géologiques que la discussion du moment ont désigné à l'attention du monde savant. Quand, pour la première fois, il y a quarante ans, je pris part à une de ces sessions, je rencontrai un spectacle plein d'instruction.

En France, la vie intellectuelle semblait se concentrer de plus en plus à Paris; en An-

gleterre, à côté de Cambridge, d'Oxford, d'Edimbourg, de Glasgow, Londres n'était pas compté. En France, la science semblait faite uniquement pour le savant ; en Angleterre, elle excitait l'intérêt du peuple. En France, chaque professeur envoyé en province se réputait exilé ; en Angleterre, on surprendrait un professeur d'une université de province en lui disant qu'il a été appelé à Londres à titre d'avancement.

La centralisation, qui fait tout converger à Paris, présentait un entier contraste avec l'indépendance qui animait les villes provinciales de l'Angleterre. Aujourd'hui, toutefois, tout tend à placer les deux pays en équilibre. Londres a son université, créée par souscription des amis du progrès ; la France, de son côté, voit ses universités de province revivre sous la protection de l'État et est certaine de ces vieilles institutions dont le relèvement a occupé les meilleurs esprits de la nation. Napoléon Ier, plein de sollicitude pour l'Institut, chargea un jour son ministre de l'intérieur de prendre quelques mesures en faveur du corps auquel il s'honorait d'appartenir :

— « J'obéis, » dit le ministre, « mais je préférerais recevoir l'ordre de placer deux pièces d'artillerie chargées sur le Pont-des-Arts. »

— « Et pourquoi ? »

— « Pour envoyer tous nos savants dans la province reconstituer nos anciens centres d'étude. »

Le résultat cherché était trop absolu et les moyens trop violents. Paris doit avoir sa part d'établissements scientifiques. Les nouvelles mesures sont préférables. Paris garde encore les institutions consacrées par le temps ; les départements reçoivent un avantage dont ils n'auraient jamais dû être frustrés et dont ils reconnaîtront dès lors le prix après en avoir été si longtemps privés.

Le discours de Clermont contient un autre passage que nous ne pouvons nous empêcher de citer ; car il fait voir les idées de Dumas sur le bonheur de l'homme et nous montre à notre satisfaction ses vues relatives à la vie. Nous sommes heureux d'apprendre que, malgré la variété des travaux intellectuels auxquels Dumas s'est appliqué ; que, malgré les aptitudes variées de ce rare talent, le cœur de Dumas n'a jamais cessé d'appartenir à la science.

« La vérité est assez belle par elle-même pour mériter un hommage abstrait et pur ; le rôle de la science est assez noble pour satisfaire dans leurs aspirations les intelligences les plus délicates ; son champ assez vaste pour offrir des récoltes à tous les ouvriers ; les uns y abattent de riches moissons ; les autres se contentent d'y glaner ; mais ce que chacun ramasse ou découvre, tous en jouissent. Entre savants, les biens sont communs, et le flambeau allumé par le génie ne s'éteint pas, même quand il a communiqué de proche en proche sa flamme féconde au monde entier.

« Permettez que j'ajoute que les souvenirs d'une vie déjà longue m'ont permis de voir de près une grande diversité de personnages. Si j'en évoque le souvenir pour me représenter comment on réalise le type du vrai bonheur sur la terre, je ne le vois ni sous la forme de l'homme puissant revêtu d'une haute autorité, ni sous celle de l'homme riche à qui les splendeurs du luxe et les délicatesses du bien-être sont permises, mais sous celle du savant consacrant ses jours à pénétrer les secrets de la nature et à découvrir les vérités nouvelles. Laplace poursuivant pendant un demi-siècle l'application des lois du système du monde au mouvement des corps célestes ; Cuvier inventant l'anatomie comparée et restituant l'antique population du globe ; de Candolle écrivant la théorie élémentaire de la botanique et le signalement de toutes les plantes connues ; Brongniart apprenant à classer les terrains par les fossiles qui les caractérisent ; ces savants illustres et d'autres qui, les prenant pour modèles, ont honoré votre cité, et dont les noms sont sur toutes les lèvres, ont connu la vie heureuse. Animés de l'amour de la vérité, indifférents aux jouissances de la fortune, ils ont trouvé leur récompense dans l'estime publique. »

C'est par ces paroles éloquentes qui, mieux que des observations de notre part, donnent l'image du noble caractère de Dumas, que nous fermerons la liste de nos citations empruntées à ses écrits.

Telle se déroule à nos yeux une vie éclatante, une vie fidèle à la science et consacrée aux grands intérêts de l'humanité. Lorsque nous admirons l'œuvre colossale et variée de Dumas, la vue d'une activité si efficace et si infatigable nous remplit d'étonnement. La série de ses travaux forme une trame continue ; on dirait les perles d'un collier. Soit qu'il ouvre des horizons nouveaux ou qu'il fraye des chemins dans les champs déjà explorés, il crée toujours des modèles de fine observation et de logique impérieuse. L'esprit, charmé, ne sait quoi l'attire le plus, de l'originalité précieuse du fond ou de l'éclat parfait du style. On éprouve un plaisir égal à savoir que l'auteur jouit d'une santé physique et d'une vigueur intellectuelle sans affaiblissement. Puisse le noble vétéran de la science contempler avec un légitime orgueil, durant de longues années encore, la glorieuse carrière qu'il a parcourue et ajouter de nouveaux fleurons aux richesses d'une couronne déjà si belle !

---

La biographie de M. Dumas, par A.-W. Hofmann, dont la traduction que nous venons de donner complète a été faite avec la fidélité la plus scrupuleuse, paraîtra aussi dans un tirage à part, à un petit nombre d'exemplaires, sur papier plus fort et plus grand. Un magnifique portrait de M. Dumas sera joint à chaque exemplaire, dont le prix a été fixé à 5 francs, afin de pouvoir couvrir les frais de cette seconde publication.

Souscrire au bureau du *Moniteur scientifique*, 12, rue de Buci.

---

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 16 février.** — Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'observatoire de Greenwich et à celui de Paris, pendant le quatrième trimestre de l'année 1879, communiquées par M. MOUCHEZ.

— Détermination de la différence de longitude entre Paris et Bregenz ; par MM. LŒWY et TH. VON OPPOLZER. — M. Lœvy s'exprime ainsi :

« J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie d'une opération qui a été effectuée en 1874 au nom de l'Autriche par M. Oppolzer, correspondant de l'Institut, chargé de la direction des travaux géodésiques, et par moi au nom de l'Observatoire de Paris : il s'agit de la détermination des différences de longitude entre Paris et Bregenz. Cette opération, qui a pour but de relier la France et l'Autriche-Hongrie par un second point, présente un très-grand intérêt à un double point de vue. Bregenz est le point presque le plus occidental de l'empire d'Autriche. La station du Pfender, située sur une montagne dans le voisinage immédiat de la ville, à une altitude de 1064 mètres environ, est un des points principaux du réseau géodésique européen. Par cette station, l'Autriche se trouve déjà reliée à l'Allemagne, à l'Italie et à la Suisse.

Cette détermination avait une grande opportunité à une époque où nous ne nous trouvions rattachés par aucune opération moderne au reste de l'Europe. La nouvelle entreprise avait donc un double but : nous relier une deuxième fois à l'Autriche et indirectement aux trois autres pays. La fermeture du triangle Paris-Vienne, Vienne-Bregenz et Paris-Bregenz nous fournissait de plus un contrôle précieux pour l'exactitude des trois longitudes successivement déterminées à cette époque. »

Après avoir rendu compte du travail considérable qu'ils ont exécuté et dont l'abrégé très-condensé n'occupe pas moins de cinq pages du *Compte-rendu*, la conclusion se résume en ceci :

« La différence de longitude obtenue entre le pavillon de l'Observatoire et le point géodésique du Pfender, est de $0^h.29^m.45^s.14$. »

— Études sur l'acide persulfurique. De sa formation par électrolyse ; par M. BERTHELOT.

— Sur de nouveaux dérivés de la nicotine ; par MM. A. CAHOURS et A. ÉTARD.

« Dans une Note que nous avons publiée, M. Étard et moi, dans la séance du 19 mai 1879 (1), nous avons fait voir que, lorsqu'on chauffe progressivement la nicotine avec du soufre à une température qui ne doit pas dépasser 170 degrés, la base organique étant employée en excès, il se formait un produit dont la composition est exprimée par la formule :

$$C^{40}H^{18}Az^4S^2 = \left\{ \begin{matrix} C^{20}H^9Az^2 \\ C^{20}H^9Az^2 \end{matrix} \right\} S^2,$$

auquel nous avons donné le nom de *thiotétrapyridine*, sa formation étant analogue à celle de la thianiline. Cette substance, qui joue, de même que la nicotine, le rôle de base et forme axec les acides des combinaisons définies, nous a donné, dans son contact avec certaines substances simples et composées, des dérivés fort intéressants que nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui. »

— Évolution de l'inflorescence chez des Graminées (IIIe partie) ; ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans les *Phleum*, *Cynosurus*, *Poa ;* par M. A. Trécul.

— Sur les diviseurs des fonctions cyclotomiques ; par M. Sylvester.

— Équations des petites oscillations d'un fil inextensible en mouvement dans l'espace. Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland. — « Les équations du mouvement d'une courbe funiculaire assujettie à rester plane ont été établies par M. Résal ; je me propose, dit l'auteur de cette Note, de trouver ces équations dans le cas, très-important pour les applications, où la corde, étant tout d'abord en mouvement permanent dans l'espace, est légèrement écartée de sa position de repos apparent. »

— Sur les équations différentielles linéaires à coefficients doublement périodiques. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur les séries hypergéométriques de deux variables et sur des équations différentielles linéaires aux dérivées partielles. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur les équations différentielles linéaires à coefficients doublement périodiques. Note de M. Mittag-Leffler, présentée par M. Hermite.

— Sur la loi de réciprocité de Legendre, étendue aux nombres non premiers ; par M. A. Genocchi. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.)

— Sur l'impossibilité de la relation algébrique $X^n + Y^n + Z^n = 0$ ; par M. A. Korkine. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.)

— Sur l'approximation des fonctions circulaires au moyen de fonctions algébriques. Note de M. Laguerre, présentée par M. Hermite.

— Sur de nouvelles franges d'interférence. Note de M. Gouy, présentée par M. Desains.

— Sur la densité de quelques gaz à une haute température ; par M. J.-M. Crafts. Note présentée par M. Friedel.

Dans une Note présentée dans la séance du 26 janvier (2), j'ai décrit une modification du procédé de M. V. Meyer pour la détermination de la densité des vapeurs, qui m'a permis d'opérer avec des gaz permanents, ce qui n'est pas possible avec la méthode originale. Avant de faire des expériences avec le chlore, j'avais essayé d'observer les densités relatives d'autres gaz afin de contrôler le procédé.

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

« La densité de l'acide chlorhydrique présente un intérêt particulier, en raison d'une des hypothèses (3) que MM. Meyer ont proposées comme explication possible de la densité qu'ils attribuent au chlore.

---

(1) *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXXVIII, p. 999.

(2) *Moniteur scientifique*, mars, p. 324.

(3) Dans une séance de la Société chimique de Zurich du 21 juillet 1879, M. V. Meyer a parlé de ses vues théoriques, mais il s'est gardé de les poser comme définitives, et il ne les a publiées qu'en partie dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*. M. Watson Smith a jugé à propos de les communiquer à un journal anglais (*Chemical News*, t. XXXIX, p. 49). On trouve dans ce compte-rendu le développement de l'hypothèse sur le murium et le récit d'un fait, que M. Meyer apporte en confirmation de ses vues. Il a obtenu de l'oxygène en chauffant fortement le chlore et il croit que ce résultat peut être dû à une dissociation

Le chlore serait composé d'un élément qui n'a pas été isolé, le murium, combiné avec l'oxygène. A une température au-dessus de 1200 degrés, $2(M^2O^2)$ deviendrait $2(M^2O + O^2$. L'acide chlorhydrique pourrait avoir une densité anomale, si l'on admet cette hypothèse et que l'on suppose l'hydrogène combiné avec le murium ou avec l'oxygène devenu libre à la température où la dissociation a lieu. On a trouvé dans les expériences suivantes une densité normale pour l'acide chlorhydrique à la plus haute température du fourneau.

10 centimètres cubes de ce gaz déplacent $10^{cc}.03$; $9^{cc}.93$; $9^{cc}.93$; $9^{cc}.97$ d'azote; 10 centimètres cubes d'azote déplacent $0^{cc}.73$; $9^{cc}.61$; $9^{cc}.68$; $9^{cc}.63$; $9^{cc}.73$ d'acide chlorhydrique. En employant l'air au lieu d'azote, on obtient $0^{cc}.2$ ou $0^{cc}.3$ de moins, probablement parce que l'oxygène réagit sur l'acide chlorhydrique.

Les gaz, dans ces expériences, ont été mesurés sur le mercure sec, mais on a observé une diminution de volume qui peut s'élever à 1 centimètre cube ou 2 centimètres cubes dans une heure. Cette perte n'influe pas notablement sur les résultats, mais elle rend hasardeuses des conclusions tirées des petites différences de densité qu'on a observées. »

— Action de l'eau sur le fluorure de silicium et sur le fluorure de bore ; dissolution du cyanogène dans l'eau. Note de M. H. Hammerl, présentée par M. Berthelot.

— Reproduction de l'amphigène. Note de M. P. Hautefeuille, présentée par M. Daubrée. — « On sait que la méthode imaginée par MM. Fouqué et Michel Lévy pour la préparation des feldspaths permet d'obtenir l'amphigène ; celle que j'ai donnée pour effectuer les reproductions de l'orthose, de l'albite et de l'oligoclase se prête également à la cristallisation de ce silico-aluminate naturel. Le vanadate de potasse, qui peut, ainsi que je l'ai déjà indiqué, remplacer les tungstates et les phosphates alcalins dans la préparation des felspaths, fournit en effet des cristaux qui ont la forme et la composition de l'amphigène toutes les fois que le mélange de silice et d'alumine traité par le vanadate contient une forte proportion d'alumine.

L'étude cristallographique de la forme de ce silicate a été faite sur des cristaux obtenus en maintenant au rouge, dans un creuset de platine, de l'aluminate et du vanadate de potasse avec des fragments cohérents de silice fortement calcinée. Les réactions qui déterminent la cristallisation commencent dès que les fragments de silice sont attaqués. Les premiers cristaux formés sont très-petits ; ils grossissent en empruntant leurs éléments à la silice, cédée lentement par les fragments, et à l'aluminate, toujours en excès dans le sel fondu. L'action du vanadate peut être prolongée avec avantage, même après la disparition de la silice, car les petits cristaux finissent par disparaître à leur tour. Dans les meilleures conditions de température, c'est-à-dire entre 800 et 900 degrés, les cristaux atteignent, après vingt-cinq jours de chauffe, des dimensions linéaires qui les rendent parfaitement déterminables.

Les cristaux destinés à l'analyse de ce silicate ont été préparés avec un mélange très-intime de silice et d'alumine pulvérulentes. Ils étaient très-petits, mais très-nets, exempts d'inclusions étrangères et, par conséquent, très-propres à faire connaître la composition de ce silico-aluminate de potasse. Les rapports entre les proportions d'oxygène de la potasse, de l'alumine et de la silice sont très-voisins de 1 : 3 : 8. Par la composition, comme par la forme, ces cristaux appartiennent donc bien à l'espèce amphigène.

L'acide qui attaque le mieux les cristaux est l'acide sulfurique, autre trait commun avec ceux de l'espèce naturelle.

La densité de l'amphigène artificiel est 2.47 à 13 degrés, celle de l'amphigène est 2.48, d'après M. Damour.

L'amphigène a donc été reproduit avec toutes ses propriétés essentielles et même avec

du chlore. Quoiqu'il admette que ses vases sont imperméables et qu'ils ne sont pas attaqués par le chlore, il n'a pas trouvé les autres produits de la dissociation. Je ne voudrais pas intervenir dans l'étude de cette question difficile, et je me borne à signaler le passage des vapeurs d'eau à travers les parois du cylindre en porcelaine comme source possible d'oxygène, suivant la réaction partielle $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$.

des particularités qu'on pouvait regarder comme accidentelles et dues aux circonstances de sa formation dans les laves. »

— Sur la Martite du Brésil : par M. Gorceix. (Extrait d'une lettre à M. Delesse.)

— Recherches expérimentales sur la phosphorescence du Lampyre. Note de M. Jousset de Bellesme. — « L'électricité, le fluide nerveux, l'insolation et les forces vitales ont été invoqués tour à tour comme cause de la phosphorescence. Finalement, on s'est arrêté à l'existence d'une matière phosphorescente émise par les animaux lumineux, ce qui paraît plus vraisemblable. J'ai cru devoir étudier de nouveau ce phénomène chez le Lampyre, parce que les recherches faites par Matteucci, le principal expérimentateur qui se soit occupé de la question, n'ont pas été conduites avec une méthode irréprochable. En effet, ni cet auteur ni les autres n'ont tenu compte dans leurs expériences de la volonté de l'animal et n'ont cherché à éliminer cette cause d'incertitude, de sorte que, lorsqu'ils plaçaient un Lampyre dans l'acide carbonique, par exemple, ils ne pouvaient apprécier exactement si la phosphorescence cessait parce que le milieu ne lui permettait pas de se produire ou parce que l'animal se refusait volontairement à briller. Il fallait tout d'abord se rendre maître du phénomène et, pour cela, empêcher l'animal de luire à sa volonté et le forcer à devenir lumineux au gré de l'expérimenteur. Dans ce but, j'enlève les ganglions céphaliques, ce qui abolit toute phosphorescence spontanée, puis je remplace l'excitation volontaire par le passage d'un courant électrique modéré dans le tronc ou dans l'organe lumineux. Cette excitation détermine, à coup sûr, une phosphorescence éclatante.

Armé de ce procédé, j'ai constaté, comme l'avait vu Matteucci, que la présence de l'oxygène est en effet absolument nécessaire pour que l'appareil lumineux puisse entrer en fonction. L'insecte préparé comme je viens de le dire, plongé dans l'acide carbonique ou les gaz inertes, azote, hydrogène, et excité électriquement dans ces gaz mêmes, ne devient jamais lumineux.

On peut donc regarder comme certain que les grosses cellules à protoplasma granuleux constituant le parenchyme de l'appareil phosphorescent produisent une substance qui devient lumineuse au contact de l'air amené par les nombreuses trachées qui sillonnent cet appareil.

Il est très-probable que cette substance phosphorescente est un produit gazeux, car la structure de la glande, bien étudiée par Owsjanikof, ne nous donne pas l'idée d'un organe à sécrétion liquide. Or les produits chimiques phosphorescents à la température ordinaire ne sont pas nombreux ; celui auquel on est conduit à penser est l'hydrogène phosphoré. C'est aux chimistes à élucider ce point ; mais ils doivent, à cause des particularités que je viens de signaler, non pas chercher à en constater la présence directement, mais bien voir s'il y a dans le protoplasma cellulaire de l'appareil les matériaux nécessaires à la production de ce gaz.

— Recherches sur l'action physiologique de l'acide salicylique sur la respiration. Note de M. Ch. Livon, présentée par M. Ch. Robin.

— La température des lacs gelés ; par M. F.-A Foret. — Voici les conclusions de l'auteur :

1° L'ancienne théorie de la congélation des lacs, qui admet un refroidissement progressif de toute la masse jusqu'à 4 degrés, puis un refroidissement des couches superficielles se stratifiant de 0 à 4 degrés suivant leur ordre de densité, cette ancienne théorie est exacte.

2° La pénétration du froid dans les couches supérieures peut descendre jusqu'à 110 mètres de profondeur.

3° C'est par suite de son peu de profondeur que le loch Lomond n'a pas montré à M. Duchanan la température de 4 degrés dans ses couches profondes.

4° Cette pénétration du froid dans les couches supérieures a lieu très-graduellement et progressivement.

— Les deltas torrentiels. Extrait d'une lettre de M. Desor à M. Daubrée.

**Séance du 28 février.** — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. P.-A. Favre correspondant de la section de chimie, décédé à Marseille le 17 février 1880.

M. Dumas paye à ce savant si estimable et dont il a pu apprécier les qualités, un juste tribut d'hommages. Nous allons reproduire textuellement les paroles qu'il a prononcées en annonçant sa mort.

« M. Pierre-Antoine Favre était né à Lyon le 20 février 1813. Elève de notre éminent confrère M. Peligot, il avait pris à son école les habitudes de précision et la passion du travail dont il a donné des preuves si profitables pendant tout le cours de sa vie.

Après quelques publications se rapportant à des questions de chimie minérale analytique, il fut attaché par M. Andral au laboratoire que l'illustre professeur avait consacré aux études physiologiques dont la science et l'art de guérir ont gardé un profond souvenir.

Plus tard et dans la même voie, il poursuivait des recherches de chimie physiologique, à la sollicitation et avec le concours du docteur Jecker, l'un des principaux bienfaiteurs de l'Académie.

Mais la véritable carrière scientifique de M. Favre n'était pas encore ouverte. C'est en entrant au Conservatoire des arts et métiers en qualité de préparateur de M. Peligot qu'elle se révéla, par sa collaboration avec M. Silbermann, préparateur de physique de M. Pouillet, professeur dans le même établissement. Le voisinage des deux laboratoires et l'amitié qui ne tarda point à unir les deux préparateurs leur inspira la pensée de poursuivre en commun des études qui étaient de nature à intéresser à un degré égal la physique et la chimie, c'est-à-dire la mesure de la quantité de chaleur qui se manifeste dans la plupart des réactions chimiques.

Après les expériences de Laplace et Lavoisier et celles plus récentes de Dulong, il restait à déterminer les quantités de chaleur développée par la combustion d'un grand nombre de corps simples ou composés. En opérant avec un calorimètre de leur invention et en mettant en usage des artifices ingénieux, MM. Favre et Silbermann furent bientôt en état de donner aux physiciens et aux chimistes les chiffres exacts représentant le nombre de calories mises en liberté par l'union de l'oxygène avec les principaux corps simples ou composés, pris en quantités exprimées en équivalents.

La thermochimie, à laquelle notre confrère M. Berthelot a consacré plus récemment tant d'années et des études si bien conduites et si complètes, fut dès cette époque l'objet de toutes les préoccupations de M. Favre. Il étendit à toutes les combinaisons et à tous les changements d'état des corps les déterminations thermiques consacrées spécialement d'abord aux combinaisons avec l'oxygène, aux combustions vives.

Parmi les problèmes particuliers sur lesquels son attention fut arrêtée, on remarque les différences constatées pour le même poids de pur carbone dans les quantités de chaleur produite par la combustion du charbon noir, du graphite et du diamant ; on n'a point oublié les résultats signalés par M. Favre au sujet de la chaleur absorbée, en reprenant l'état gazeux, par les divers gaz liquéfiés ou solidifiés, ainsi que par les gaz absorbés par les corps poreux et reprenant leur liberté.

On n'a point oublié surtout les études délicates par lesquelles M. Favre a démêlé dans les fonctions de la pile de Volta les circonstances qui se rapportent à l'action chimique, au développement de la chaleur et aux mouvements électriques.

Le calorimètre de MM. Favre et Silbermann a pu faire place à des instruments, sinon plus délicats, du moins plus sûrs dans leurs indications ; la vie scientifique de notre savant correspondant n'en demeurera pas moins liée d'une manière étroite à la naissance, aux progrès et à l'histoire de la thermochimie.

Après avoir rempli pendant neuf ans les fonctions de professeur agrégé près la Faculté de médecine de Paris, M. Favre avait été nommé professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Marseille, puis doyen de la même Faculté. En même temps il professait la chimie à l'École de médecine de la même ville.

L'Académie, qui avait pris aux travaux de M. Favre le plus constant intérêt, lui avait témoigné sa grande estime en lui décernant le prix de Jecker d'abord, puis le prix Lacaze, et en se l'attachant d'une manière étroite par le titre de correspondant.

Une longue maladie, à l'origine et aux progrès de laquelle n'étaient point étrangères les fatigues résultant de ses persévérantes études et les devoirs d'un décanat difficile, avait écarté M. Favre de sa chaire et de ses travaux depuis deux ans; elle vient de l'enlever à la tendresse de sa famille, à l'affection de ses amis et au respect de ses élèves le 17 février, à l'âge de soixante-sept ans.

L'Académie perd en M. Favre un de ses correspondants les plus dévoués, les plus laborieux et les plus dignes de regret par le caractère autant que par les talents et les services. »

— Chaleur de formation de l'acide persulfurique ; par M. Berthelot.

— Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur les dérivés du bioxyde de baryum; par M. Berthelot.

— Sur la chaleur de combinaison de l'hydrate de chloral; par M. A. Wurtz. — L'auteur maintient la véracité de ses expériences.

— M. Henry Sainte-Claire Deville présente, à propos du débat dont il s'agit, les observations suivantes :

« J'explique la différence des résultats obtenus par deux très-habiles expérimentateurs, se servant d'appareils à peu près identiques, par une circonstance dont M. Wurtz ne paraît pas avoir tenu un compte suffisant. Il s'agit du rapport entre les volumes de vapeur qui se rencontrent dans l'enceinte centrale. Quand, il y a quinze ou vingt ans, je faisais dans la vapeur de mercure les mêmes expériences sur la combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, avec un thermomètre à air très-sensible, je pouvais étudier l'influence des volumes respectifs de gaz ammoniac et chlorhydrique introduits à chaque instant dans l'appareil, au travers de robinets gradués et au moyen de deux papiers de tournesol, rouge et bleu, placés à la sortie des appareils. Je réglais ainsi les conditions du mélange.

Avec des vapeurs, l'emploi de régulateurs de ce genre n'est pas possible. M. Berthelot s'en tire en changeant successivement les proportions de chacune des vapeurs. Quand il fait prédominer la vapeur d'eau, la température se rapproche du point d'ébullition de l'eau ; quand il fait prédominer la vapeur du chloral, la température s'abaisse, et enfin, quand il fait croître la quantité de celle des vapeurs qui est devenue notoirement insuffisante, il passe par un maximum plus grand que le point d'ébullition de celle des deux matières (l'eau) qui bout à la température la plus élevée.

M. Wurtz a parlé de la loi (je dis hypothèse) d'Avogadro : il faut bien comprendre qu'il ne s'agit pas d'elle le moins du monde (selon moi elle gagnerait à ce que l'hydrate de chloral, le sel ammoniac, etc., représentassent 8 volumes) : mais il s'agit de logique expérimentale et de procédés scientifiques.

Je rappellerai à M. Wurtz que l'iode en vapeur et l'hydrogène se combinent directement et que l'acide iodhydrique ne se décompose totalement qu'à une température élevée (M. Hautefeuille), quoique ces éléments ne dégagent pas trace de chaleur par la combinaison ; donc leur mélange à l'état gazeux n'affecterait nullement un thermomètre. Cependant il y a bien des différences chimiques et physiques entre un mélange d'iode et d'hydrogène et l'acide iodhydrique.

Je ne veux pas revenir sur tous les détails de cette discussion. Je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, ni les forces, ni les états particuliers de la matière, refusant absolument de croire à tout ce que je ne puis ni voir ni même imaginer, et j'avoue que, si les combinaisons complexes se décomposaient toujours avant de se vaporiser, je n'en serais pas autrement affecté. Mais le tout, c'est de le démontrer. En attendant, on trouve 8 volumes de vapeur pour le sel ammoniac, les chlorhydrates des ammoniaques composées, des bases organiques volatiles, pour un nombre considérable de corps, et j'admets ce que je vois, tant que je ne croirai pas que je vois mal, que je suis dans l'illusion : c'est ce qui reste à démontrer. »

— Des vaisseaux à suc propre dans des Graminées. Note de M. Trécul.

— Sur quelques équations différentielles linéaires du second ordre ; par M. H. Gyldèn.

— Sur quelques-unes des collections rapportées de l'expédition du passage nord-est, par l'océan Glacial de Sibérie. Extrait d'une lettre de M. Nordenskiœld à M. Daubrée, du 15 février 1880.

— Production et cristallisation d'un silicate anhydre (enstatite) en présence de la vapeur d'eau à la pression ordinaire. Note de M. Stan. Meunier. — L'auteur analyse lui-même, dans *la Nature*, sa communication. Nous allons reproduire cette Note. « Guidé par des résultats que j'ai fait connaître antérieurement, et qui montrent que la portion métallique des météorites s'est constituée par voie de concrétion, j'ai cherché à produire une sorte de *givre* dont la substance fût du bisilicate de magnésie, c'est-à-dire le minéral lithoïde le plus caractéristique des pierres tombées du ciel.

Les études de géologie comparée conduisent d'ailleurs à penser que c'est précisément ce qui a lieu actuellement dans le soleil. On sait, en effet, grâce aux études spectroscopiques, que les régions les plus externes du globe solaire présentent un mélange de vapeurs où se rencontrent tous les éléments nécessaires à la production des silicates magnésiens.

C'est pourquoi, voulant avant tout rester dans les conditions naturelles, et ne pouvant emprunter au soleil une partie de sa chromosphère, j'ai cherché à faire de celle-ci une imitation chimique aussi parfaite que possible pour le but qui était en vue. En d'autres termes, j'ai mis en présence dans un tube de porcelaine, à une température convenable, de la vapeur d'eau, de la vapeur de magnésium, et de la vapeur de chlorure de silicium. De l'enstatite cristallisée s'est produite en abondance, avec un ensemble de caractères identiques à ceux que la même espèce minérale présente dans les météorites. Il est d'ailleurs permis de prévoir qu'on obtiendra par le même procédé des silicates d'alumine en remplaçant la vapeur de magnésium par de la vapeur d'aluminium, et qu'il se fera de même des aluminates magnésiens, si dans l'expérience primitive on substitue au chlorure de silicium employé du chlorure d'aluminium.

En tout cas, c'est la première fois qu'un silicate anhydre et cristallisé est obtenu dans une atmosphère de vapeur d'eau à la simple pression ordinaire.

— Généralisation de deux théorèmes sur les fonctions Θ. Note de M. Elliot.

Détermination des tensions moyennes développées aux extrémités d'une corde pesante oscillant autour d'une position de repos apparent (suite). Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland.

— M. G. Leveau prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à l'une des places d'astronome titulaire de l'Observatoire de Paris.

— M. F. Lucas prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de mécanique, par le décès du général Morin.

— Sa Majesté Don Pedro donne, dans une nouvelle dépêche, des détails complémentaires sur la comète signalée lundi dernier.

— Observations des taches et protubérances solaires pendant les troisième et quatrième trimestres de 1879. Lettre de M. P. Tacchini à M. le Président.

— Comparaison entre les courbes des tensions des vapeurs saturées. Note de M. P. de Mondésir, présentée par M. H. Sainte-Claire-Deville.

— Sur un nouvel électro-aimant. Note de M. Chambrier, présentée par M. Jamin.

— Emploi du verre trempé pour la construction des condensateurs. Note de M. G. Ducretet. — Des récipients en verre trempé, employés comme bouteilles de Leyde, peuvent recevoir, sans être percés, une forte charge d'électricité, et, par suite, donner des étincelles condensées d'une puissance bien supérieure à celles qu'on obtient ordinairement. Des lames de verre trempé peuvent être employées au même usage.

Nous possédons des bouteilles de Leyde de très-petites dimensions qui donnent des effets remarquables.

— Sur la préparation de l'acétylène. Note de M. E. Jungfleisch, présentée par M. Berthelot.

— Détermination des chaleurs de combustion de la glycérine et du glycol éthylénique. Note de M. W. Louguinine, présentée par M. Berthelot.

— Sur un ferment digestif qui se produit pendant la panification. Note de M. Scheurer-Kestner, présentée par M. Wurtz. — « Des expériences déjà anciennes et inédites de mon père ont démontré qu'il se produit pendant la panification une fermentation particulière, dont l'action sur les substances animales telles que la viande se traduit par une digestion complète de la fibrine et des matières qui l'accompagnent, analogue à la digestion produite par la pepsine végétale.

Commencées déjà pendant l'année 1872, les expériences de M. Scheurer père ont abouti, dès l'année suivante, à un résultat pratique consistant dans la préparation d'un pain de munition (pain de soupe) renfermant 50 pour 100 de viande, se conservant indéfiniment, sans altération, et qu'il suffit de détremper dans de l'eau bouillante pour obtenir une soupe nourrissante.

Voici une Note qui a été rédigée par M. Scheurer père et qui indique le mode de préparation :

Lorsqu'on soumet à la fermentation panaire de la viande, de quelque nature qu'elle soit, mélangée avec de la farine et du levain de boulanger, la viande se fond dans la masse du pain pendant la fermentation, et, lorsque l'opération a été bien conduite, il ne reste aucune trace de viande dans le pain; la viande s'est transformée en une matière incorruptible. Du pain préparé par ce procédé et séché ne présente, après l'avoir conservé pendant *sept ans*, aucune altération, si ce n'est un goût de rance provenant de la graisse que contenait la viande.

Pour faire la pâte, on procède de la manière suivante. On fait un mélange de 550 grammes à 575 grammes de farine, de 50 grammes de levain de boulanger et de 300 grammes de bœuf frais haché très-menu. On ajoute à ce mélange la quantité d'eau nécessaire pour faire une pâte d'une épaisseur convenable. La pâte est exposée à une température modérée, où elle fermente pendant deux à trois heures. L'expérience indique le temps qu'il faut pour que la viande soit *fondue* et ait complétement disparu dans la pâte. Puis on cuit le pain comme de coutume.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu que la fermentation, suivant des circonstances inconnues, fournit des produits plus ou moins acides, dont on combat facilement la formation en ajoutant à la pâte 1 gramme de bicarbonate de soude; mais le pain obtenu de cette manière est moins agréable au goût que celui sans soude. Je fus alors conduit à faire cuire d'abord la viande hachée, pendant une heure, avec la quantité d'eau nécessaire pour faire la pâte. Dès ce moment, les fermentations ont fourni un résultat constant et toute acidité a disparu.

Il ne faudrait pas dépasser la quantité de viande employée dans ces expériences (environ 2 parties de farine contre 1 partie de viande, soit 50 pour 100 de la farine employée); de nombreuses expériences ont démontré qu'en dépassant cette proportion, la fermentation reste incomplète.

Le pain obtenu, sans être séché, a un goût très-agréable; on peut lui donner plus de goût en y ajoutant du sel, mais alors le pain devient hygrométrique et risque de se conserver plus difficilement. Le pain, sans dessiccation, fournit un excellent potage, et il suffit, pour le préparer, de le faire bouillir par tranches pendant un quart d'heure.

En remplaçant une partie du bœuf par du lard fumé, on donne aux produits un goût plus relevé. Le mouton peut remplacer le bœuf à la même dose, avec addition d'oignon haché qui se fond pendant la fermentation comme la viande; il en est de même du veau, qui fournit des consommés d'un goût exquis pour être donné aux malades et aux blessés.

Le pain préparé avec une addition de lard fumé a été reconnu d'une supériorité très-grande sur celui préparé avec du bœuf seulement. Le pain préparé sans lard est plus fade : celui qui a été expérimenté par le général Chanzy était préparé sans lard. »

— De la formation des ovules et de l'ovaire chez les mammifères et les vertébrés ovipares. Note de M. O. Cadiat, présentée par M. Robin.

— Étude sur les modifications apportées par l'organisme animal aux diverses substances albuminoïdes injectées dans les vaisseaux (3[e] série : injections intra-veineuses de ferments solubles). Note de MM. J. Béchamp et E. Baltus.

— De quelques exemples relatifs à l'antagonisme entre l'hérédité et le milieu. Note de M. E. Mer, présentée par M. P. Duchartre.

— Sur un silicate de sesquioxyde de fer et de potasse correspondant à l'amphigène. Note de M. P. Hautefeuille, présentée par M. Daubrée. — « C'est en traitant par le vana-

date de potasse les éléments de ce silicate, à la température de la fusion de l'argent, qu'il se forme et cristallise. La silice et le sesquioxyde de fer amorphes disparaissent en moins d'une heure et sont remplacés dans le vanadate fondu par un sable cristallin formé de très-petits pseudo-icositétraèdres. Un séjour prolongé dans ce sel de potasse permet d'obtenir des druses dans lesquelles on trouve du fer oligiste, des silicates variés, et, au premier rang par le nombre et par l'éclat, des cristaux transparents d'un vert jaunâtre, dont les formes rappellent celles de l'amphigène. Ces cristaux grossissent plus rapidement et s'obtiennent exempts de tout mélange en ajoutant au bain fondu de vanadate de potasse, dès que les éléments amorphes ont disparu, environ $^1/_{100}$ de son poids de fluosilicate de potasse.

L'analyse des petits cristaux permet de fixer la composition de ce silicate; elle a pu être faite par l'acide sulfurique, qui les attaque complétement :

| | | Oxygène. | Rapports. |
|---|---|---|---|
| Silice | 49.66 | 26.49 | 8 |
| Sesquioxyde de fer | 32.13 | 9.64 | 2.9 |
| Potasse | 17.53 | 2.98 | 0.9 |
| Perte | 0.68 | | |
| | 100.00 | | |

Ces rapports conduisent à la formule $4SiO^2, Fe^2O^3, KO$; le sesquioxyde de fer peut donc remplacer la totalité de l'alumine dans le silicate $4SiO^2, Al^2O^3, KO$, qui exprime la composition de l'amphigène.

Ces deux composés sont isomorphes; les cristaux du nouveau silicate présentent même toutes les particularités observées sur les cristaux d'amphigène des volcans. »

---

# DISTRIBUTION DES PRIX A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

## Séance du lundi 1er mars 1880.

La séance publique annuelle, présidée par M. Daubrée, président pour l'année 1879, a eu lieu aujourd'hui.

L'ordre des lectures était le suivant :

1° Discours de M. le Président.

2° Proclamation des prix décernés pour 1879 et des sujets de prix proposés pour les années suivantes.

3° Éloge historique de M. Marie-François-Eugène Belgrand, académicien libre ; par M. J. Bertrand, secrétaire perpétuel.

Voici les prix décernés avec les noms des lauréats, avec la mention des prix qui avaient été proposés et qui ne l'ont pas été.

### PRIX DE L'ANNÉE 1879 (d'après la liste officielle).

#### MÉCANIQUE

*Prix extraordinaire de 6,000 francs.* — Progrès de nature à accroître l'efficacité de nos forces navales. Le concours est prorogé à l'année 1880.

*Prix Poncelet.* — Le prix est décerné à M. Moutard.

*Prix Montyon.* — Le prix n'est pas décerné.

*Prix Dalmont.* — Le prix est décerné à M. Collignon.

*Prix Plumey.* — Le prix n'est pas décerné.

*Prix Fourneyron.* — Le prix n'est pas décerné. Le concours est prorogé à l'année 1881.

#### ASTRONOMIE

*Prix Lalande.* — Le prix est décerné à M. C.-H.-F. Peters, de Clinton (États-Unis).

*Prix Valz.* — Le prix est décerné à M. Trouvelot.

*Prix Damoiseau.* — Revoir la théorie des satellites de Jupiter. La question est maintenue au con-

cours. Le prix n'est pas décerné. Un encouragement de 1,000 francs est accordé à M. Souillart.

PHYSIQUE

*Prix L. Lacaze.* — Le prix est décerné à M. Le Roux.

*Prix Vaillant.* — Perfectionner en quelque point mportant la télégraphie phonétique. Le concours est prorogé à l'année 1880.

STATISTIQUE

*Prix Montyon, Statistique.* — Le prix est décerné à M. V. de Saint-Genis. La Commission accorde : à M. Borius le rappel du prix qu'il a obtenu en 1875, un encouragement de la valeur de 400 francs à M. G. Le Bon, et une mention très-honorable à M. Bonnange.

CHIMIE

*Prix Jecker.* — Le prix est partagé de la manière suivante : M. Riban obtient 4,000 francs, M. Bourgoin 4,000 francs, M. Crafts 2,000 francs.

*Prix L. Lacaze.* — Le prix est décerné à M. Lecoq de Boisbaudran.

GÉOLOGIE

*Grand prix des sciences physiques.* — Étude approfondie des ossements fossiles de l'un des dépôts tertiaires situés en France. Le prix est décerné à M. Filhol. Une récompense de 1,000 francs est accordée à M. Lemoine.

BOTANIQUE

*Prix Barbier.* — Le prix n'est pas décerné. Un encouragement de 1,000 francs est accordé à M. le docteur Manouvriez.

*Prix Alhumbert.* — Physiologie des champignons. Le concours est prorogé à l'année 1881.

*Prix Desmazières.* — Deux encouragements de 750 francs chacun sont accordés, l'un à M. Crié, l'autre à M. le docteur Leuduger-Fortmorel.

*Prix Bordin.* — Faire connaître, par des observations et des expériences, l'influence qu'exerce le milieu sur la structure des organes végétatifs (racines, tige, feuilles). Étudier les variations que subissent les plantes terrestres élevées dans l'eau et celles qu'éprouvent les plantes aquatiques forcées de vivre dans l'air. Expliquer, par des expériences directes, les formes spéciales de quelques espèces de la flore maritime. Le Concours est prorogé à l'année 1881.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE

*Grand prix des sciences physiques.* — Étude comparative de l'organisation intérieure des divers crustacés édriophthalmes qui habitent les mers d'Europe. Le Concours est prorogé à l'année 1881.

*Prix Savigny.* — Le prix n'est pas décerné.

*Prix Thore.* — Le prix est décerné à M. Eduard Brandt.

MÉDECINE ET CHIRURGIE

*Prix Montyon, Médecine et Chirurgie.* — La Commission décerne trois prix : à MM. Dujardin-Beaumetz et Audigé, à M. Tillaux et à M. Auguste Voisin. Elle accorde trois mentions honorables : à M. Bochefontaine, à M. Lecorché et à M. Simonin, et cite honorablement dans le Rapport MM. Azam, G. Delaunay, Grasset, Gréhant, Poncet, Porak, Riembault.

*Prix Bréant.* — Un prix de 5,000 francs est décerné à M. Toussaint.

*Prix Godard.* — La Commission décerne deux prix, de mille francs chacun, à MM. Alph. Guérin et Ledouble.

*Prix Chaussier.* — Le prix est décerné à M. Ambroise Tardieu.

PHYSIOLOGIE

*Prix Montyon, Physiologie expérimentale.* — Le prix est décerné à M. François Franck.

*Prix L. Lacaze.* — Le prix est décerné à M. le docteur Davaine.

PRIX GÉNÉRAUX

*Prix Montyon, Arts insalubres.* — Le prix est décerné à MM. Boutmy et Faucher. Un encouragement de 1,500 francs est accordé à M. le docteur Haro.

*Prix Cuvier* — Le prix est décerné à M. Studer.

*Prix Trémont.* — Le prix est décerné à M. Thollon.

*Prix Gegner.* — Le prix est décerné à M. Gaugain.

*Prix Laplace.* — Le prix est décerné à M. C.-M. Walckenaër, sorti le premier, en 1879, de l'École Polytechnique et entré à l'École des Mines.

Un prix de 3,000 francs est décerné à M. William Crookes pour l'ensemble de ses expériences.

---

Reproduisons maintenant la fin du discours de M. Daubrée, président pour l'année 1879. C'est un hommage mérité rendu à M. Nordenskiœld, un des correspondants les plus illustres de l'Académie.

Ce n'est donc pas un hors-d'œuvre, quoiqu'une excursion dans un domaine étranger au but de la séance ne soit pas faite habituellement par les présidents qui se succèdent chaque année.

La grandeur du sujet le justifierait d'ailleurs complétement.

« En dehors des travaux, dit M. Daubrée, que l'Académie des sciences a couronnés, ceux qu'elle reçoit presque chaque jour deviennent de plus en plus nombreux; autour d'elle se déploie une véritable armée de travailleurs, dont l'activité incessante enrichit ses publications hebdomadaires. Ce mouvement s'étend à nos Facultés et à toutes nos Écoles scientifiques, où jamais l'on n'a vu une jeunesse animée de tant de zèle et de persévérance; les laboratoires où les élèves se pressent autour des maîtres garantissent la durée de ces fortes traditions. Les malheurs de la France, loin d'y affaiblir l'ardeur scientique, l'ont stimulée, comme si chacun, dans la sphère de son activité, voulait offrir son tribut de dévouement à notre cher pays.

Mais je ne saurais borner là mon discours. La sollicitude de l'Académie est loin, en effet, de se restreindre aux recherches qui ressortissent directement à nos concours. Aussi m'est-il impossible de garder le silence sur un événement géographique qui intéresse à la fois les branches les plus diverses de nos connaissances.

Les contrées polaires ont le privilége d'exercer une puissante attraction sur des natures d'élite, ardentes à soulever une partie du voile qui les couvre encore. Ces solitudes glacées et leurs formidables banquises ne recèlent guère moins d'obstacles et de périls que les climats torrides et fiévreux de l'Afrique centrale, avec ses peuplades méfiantes et féroces.

Parmi les noms des plus éminents explorateurs des régions boréales, l'histoire inscrira, dans une place d'honneur, le nom du professeur Nordenskiœld, que l'Académie se glorifie de compter parmi ses correspondants.

Après cinq voyages au Spitzberg et un au Groenland, tous féconds en résultats imprévus, il faisait, en 1874, à la surprise générale, la traversée de la Norwège à la Sibérie, où il débarquait à l'embouchure du Iénessei. Ce voyage, vainement tenté depuis trois siècles, fut exécuté en moins d'un mois, et le retour plus rapidement encore, quoique la Nouvelle-Zemble ait été, au passage, l'objet de quelques études.

Ce premier succès, renouvelé l'année suivante, fit concevoir à M. Nordenskiœld le projet d'entreprendre une autre expédition dans laquelle il traverserait tout l'océan Glacial de Sibérie jusqu'au détroit de Behring. L'étude judicieuse d'anciennes explorations faites, en diverses parties du littoral à parcourir, dirigea sûrement cette entreprise sans précédents et donna à leur auteur un espoir de réussite, qui s'est réalisé de la manière la plus heureuse.

Parti de Tromsoë, le 21 juillet 1878, le vapeur *Véga* touchait presque au but de son expédition, le 27 septembre de la même année, et quelques heures de navigation, qu'il aurait été facile de gagner, sur divers points du parcours, si on ne les eût consacrées à des recherches scientifiques, auraient suffi pour atteindre le détroit, lorsque les glaces lui fermèrent le passage. Malgré le soin et l'expérience qui avaient présidé à sa construction, le navire aurait couru grand risque d'être écrasé par leur énorme pression, sans l'abri improvisé qu'il trouva derrière un simple glaçon. Ce fut seulement le 18 juillet 1879, après neuf mois d'une immobilité forcée, qu'une débâcle subite rendit la liberté au *Véga*, qui, deux jours après, doublait la pointe orientale de l'Asie.

« Enfin il était atteint, dit M. Nordenskiœld, ce but poursuivi par tant de nations, depuis que sir Hugh Willoughby quitta le port de Greenwich, le 20 mai 1553, au bruit du canon et des hourrahs des matelots en grande tenue. Après trois cent vingt-six ans, et lorsque la plupart des hommes compétents avaient déclaré l'entreprise impossible, le passage du Nord-Est était enfin réalisé, sans qu'on eût à déplorer la perte d'un seul homme, sans préjudice à la santé d'aucun de ceux qui participèrent à l'expédition, sans le moindre dommage au navire. »

Si le voyage que le *Véga* vient d'accomplir ne peut être répété chaque année, il pourra se renouveler souvent. Dès à présent, on peut dire que deux voies nouvelles sont ouvertes et que des communications maritimes sont assurées désormais entre les grands fleuves sibériens et le reste du monde : l'une de l'Obi et du Ienessei avec l'Occident et l'Atlantique, l'autre de la Lena avec l'Orient et le Pacifique. La Sibérie fournirait en abondance,

outre ses richesses minérales et les produits possibles de ses pêches et de ses bestiaux, le bois de ses immenses forêts et les grains de ses vastes plaines, dont le sol est d'une étonnante fertilité.

Dès son débarquement au Japon, M. Nordenskiœld a été accueilli par des ovations chaleureuses et des témoignages d'admiration, comme il devait en recevoir tout le long de sa route, et comme il en recevra bientôt parmi nous.

Outre leur grande valeur géographique, les expéditions de M. Nordenskiœld nous ont ouvert, sur diverses parties des sciences, des horizons nouveaux.

Pendant son séjour d'hiver au nord du Spitzberg, au 79e degré, il faisait recueillir chaque jour, au fond de la mer, dont on devait pour cela briser la glace, de nombreux échantillons de végétaux et d'animaux, qui s'y développent avec vigueur, contrairement à ce que les physiologistes pouvaient supposer, sous un tel climat, en l'absence de l'excitation des rayons solaires. Des recherches analogues ont révélé dans l'Océan sibérien une abondance aussi surprenante de la vie. M. Nordenskiœld nous apprend qu'à une profondeur comprise entre 30 et 100 mètres cet océan renferme une faune aussi riche en individus que les mers tropicales, quoique la température du fond soit constamment au-dessous de 0 degré. D'ailleurs, un littoral s'étendant sur plus de 90 degrés de longitude et une vaste mer où les naturalistes n'avaient jamais étudié les formes variées des êtres organisés, c'était un domaine qui devait fournir les notions les plus intéressantes pour la répartition géographique des animaux et des végétaux sous-marins.

Les débris de mammouths accumulés en quelques parties du littoral de la Sibérie faisaient espérer des trouvailles du même genre, pendant ce longs parcours : à cet égard, il y eut déception. En revanche, sur le rivage de la péninsule Tchoukte, on découvrit des ossements de baleines, enfouis depuis de longs siècles, en grande quantité, dans des couches de sable. Quelques-uns de ces os étaient encore recouverts de peau et d'une chair rouge presque fraîche. C'est un nouvel exemple à rapprocher de ceux que l'on connaît depuis le voyage de Pallas : il fait voir combien les matières animales gelées peuvent se conserver longtemps sans se putréfier.

Grâce à de nombreux relevés, exécutés dans ses séjours au Spitzberg, M. Nordenskiœld, aussi distingué comme géologue que comme minéralogistes, put déterminer l'âge relatif des terrains stratifiés, à ces extrémités boréales de l'Europe.

Les empreintes de plantes qu'il a extraites des couches du sol arctique nous ont révélé, à la suite des déterminations de M. Oswald Heer, l'existence d'une forte végétation qui, pendant les époques houillère, jurassique, crétacée et tertiaire, couvrait ces parages aujourd'hui glacés. Quel contraste de l'état actuel de ces régions stériles avec les fougères arborescentes, les lycopodiacées en arbres, les sigillaires et les calamites, qui les couvraient autrefois et dont les belles formes et la haute structure rappellent notre plus riche végétation tropicale! Cette vie luxuriante des végétaux de l'époque houillère se montrait donc aussi bien à ces hautes latitudes que dans les régions, bien plus méridionales, occupées aujourd'hui par les nombreux bassins houillers de l'Europe moyenne et de l'Amérique du Nord.

Sans correspondre à un climat aussi chaud que celui qui a présidé à la végétation carbonifère, les forêts qui, au milieu de l'époque tertiaire, ombrageaient le Spitzberg, avec leurs chênes, leurs platanes et leur sequoias, ressemblaient à celles que nous trouvons aujourd'hui à 25 ou 30 degrés plus au sud, par exemple en Californie. Or on sait que peu après, à l'époque quaternaire, les glaciers, par une sorte de réciprocité, ont laissé, sur une grande partie de l'Europe, des preuves irrécusables de leur séjour prolongé.

C'est dans les régions boréales qu'on peut espérer trouver la clef de bien des problèmes météorologiques encore à résoudre. Dans ces voyages, et particulièrement pendant les deux hivernages, des observations météorologiques précieuses ont été recueillies. N'en rappelons qu'un seul résultat. Durant plusieurs mois d'hiver, des vents tempêtueux n'ont cessé de souffler à l'entrée du détroit de Behring. Or, à la surface du sol régna alors, presque constamment, un courant du nord, à peu près suivant la direction du détroit,

tandis que la marche des nuages accusait, à une faible hauteur, un courant atmosphérique, non moins constant, mais venant du sud.

« Si donc l'on considère, dit M. Nordenskiœld, que le détroit forme comme une porte entourée de montagnes passablement élevées, placées entre les couches d'air chaud de l'océan Pacifique et celles d'air froid de l'océan Polaire, on voit que les vents y établissent leur régime, suivant la même loi qu'on observe dans les courants d'air qui se produisent, à travers une porte ouverte, entre une chambre chaude et une pièce froide. »

Il va sans dire que les phénomènes du magnétisme terrestre n'ont pas été négligés plus que tant d'autres. L'espace disponible à bord du *Véga* n'ayant pas permis d'emporter en Sibérie un observatoire en bois, il fallut en construire un avec la glace et la neige : il n'en répondit pas moins bien à sa destination. Toutefois, pour donner à cet observatoire la stabilité nécessaire à des opérations exactes, on dut l'établir, non sur une banquise, mais sur le rivage, à $1^{km}.5$ du navire. Tel est le trajet qu'il fallait faire plusieurs fois par jour, pendant les tempêtes de l'hiver, par l'obscurité, par la tourmente et souvent par un froid de 45 degrés au-dessous de zéro. Les observateurs séjournaient cinq heures de suite dans cette chambre de glace, où la température accusa longtemps 18 degrés au-dessous de zéro. Le service fut confié à onze savants et officiers, répartis en quatre groupes, qui, pendant quatre mois, observèrent d'heure en heure les divers appareils. Grâce à l'ardeur héroïque que M. Nordenskiœld avait su inspirer à ses compagnons, nous possédons aujourd'hui, pour cette plage naguère inconnue, un ensemble de mesures plus complet que pour la plupart des localités des pays les plus civilisés.

Quelque dur qu'ait été ce régime volontairement accepté, il a certainement contribué beaucoup à maintenir un état sanitaire, de nature à encourager des imitateurs, qu'il s'agisse d'expéditions polaires ou de stations dans les hautes régions de nos chaînes de montagnes.

Il suffit d'avancer à une latitude, telle que le nord de la Scandinavie, pour jouir de la splendeur des aurores boréales, dont Bravais a fait une étude si justement estimée. Quoique la presqu'île Tchoukte paraisse une station plus favorable encore, on n'y a pas vu ces magnifiques bandes rayonnantes ou draperies, dont tout le monde connaît les brillantes images. Le phénomène se réduit à un faible arc lumineux, qui apparaît d'une manière continue et dont la position semble invariable. Notre globe est donc orné, à peu près continuellement, d'une couronne lumineuse, qui n'est pas destinée à être vue par ses habitants, mais qui serait plutôt de nature à éveiller un curieux intérêt chez des observateurs postés sur d'autres planètes de notre système solaire.

On s'étonnera peut-être moins, tout en l'admirant davantage, de cette abondance de résultats variés, dont je n'ai pu indiquer qu'un bien petit nombre, quand on saura que M. Nordenskiœld, si plein de sollicitude pour son équipage, est emporté dans son ardeur pour la science à une témérité extrême, qui maintes fois a mis sa vie en péril. Témoin le voyage qu'il fit au Spitzberg, sur le grand glacier du Nord-Ost-Land. Il en avait déjà exécuté un autre non moins périlleux, sur l'immense glacier intérieur du Groenland, non exploré jusqu'alors, si ce n'est, dit-on, vers l'an 1000, du temps d'Érik Rode. Aucun glacier connu n'approche, pour les dimensions, de cette nappe de glace continentale, qui, sauf des pointements rocheux surgissant çà et là, couvre plus de cent mille kilomètres carrés, avec une épaisseur surpassant un kilomètre et demi, là où des crevasses ont permis de la mesurer (1). C'est comme une reproduction actuelle du puissant manteau de glace dont, à une époque géologique qu'il est permis d'appeler très-récente, l'Europe et l'Amérique du Nord étaient en partie recouvertes, dans toute leur largeur et jusque dans leur partie moyenne (2). Les Esquimaux qui s'étaient engagés avec notre explorateur refu-

(1) Le premier lieutenant Jensen, de la marine danoise, a fait récemment, par ordre de son gouvernement, une nouvelle exploration de ce glacier hors ligne, et vient d'en exposer les remarquables résultats dans un volume publié à Copenhague.

(2) Ce phénomène a exercé une influence de premier ordre sur la nature du sol de ces vastes régions et sur leur configuration actuelle.

sèrent de continuer une expédition, à leurs yeux trop effrayante, et le laissèrent, seul avec le docteur Berggren, poursuivre sa périlleuse entreprise, qui l'obligeait à traverser, de 100 mètres en 100 mètres environ, des crevasses très-profondes, remplies de neige peu cohérente et n'ayant pas moins de 30 mètres de largeur.

L'expédition de 1870, au Groenland, a conduit à une découverte des plus considérables pour l'histoire du globe.

Guidé par ce fait, connu depuis longtemps, que quelques couteaux, fabriqués avec du fer natif, avaient été vus entre les mains d'Esquimaux, M. Nordenskiœld, conduit par les indications de quelques naturels, découvrit, sur une plage déserte de l'île de Disko, des blocs de fer naturel, dont il rapporta des échantillons. Rien ne paraissait, au premier abord, plus probable que de considérer ces masses, dont la principale ne pèse pas moins de 20,000 kilogrammes, comme tombées du ciel. En effet, d'une part, elles ont la composition de météorites, et, d'autre part, jusqu'alors, le fer, malgré son extrême abondance, sous forme de minerais variés, n'avait jamais été rencontré à l'état métallique, parmi les roches terrestres.

Cependant, à côté de ces masses isolées, de petits grains de fer, également allié de nickel, étaient reconnus dans quelques-unes des éruptions qui, au Groenland, se sont produites sur une vaste étendue. Car, du 69e au 76e degré de latitude, le littoral présente partout, dans de hauts escarpements, le basalte en immenses nappes horizontales, qui se sont épanchées, à partir de filons verticaux, par lesquels elles jaillissaient, et qui disparaissent sous un gigantesque glacier. Nous savons maintenant que, contrairement à ce qu'une induction séduisante faisait admettre, toutes ces masses de fer, grosses et petites, loin d'être originaires des espaces célestes, ont été apportées de la profondeur du globe par les roches volcaniques.

Déjà les nombreuses analogies qui unissent les roches cosmiques, dont les météorites nous apportent des éclats, avec certaines de nos roches éruptives, avaient amené à conclure que le fer métallique doit faire partie des masses intérieures de notre globe, mais à des profondeurs jusqu'alors inaccessibles à nos investigations. C'est précisément ce fer métallique terrestre que les éruptions du Groenland ont fait surgir à nos regards, et, pour que la ressemblance soit plus grande, de même que le fer des pierres tombées du ciel, ce fer d'origine terrestre se montre associé au nickel.

Rien, par conséquent, ne prouve mieux que notre planète offre des caractères de composition identiques avec ceux de certains astres qui en sont bien éloignés : confirmation d'une théorie cosmogonique que l'on pouvait croire pour toujours inaccessible à tout contrôle direct.

De la sorte s'elargissent incessamment, dans le temps comme dans l'espace, les horizons qu'embrasse la science en scrutant l'univers physique. Car, tandis que l'astronomie plonge de plus en plus profondément dans l'immensité des cieux, la géologie remonte chaque jour davantage dans l'immensité des siècles écoulés.

Je sens, Messieurs, que ce discours s'est bien allongé, et pourtant nous devions, au moment où M. Nordenskiœld reparaît en Europe, le remercier d'avoir porté, avec autant de prévoyance que de hardiesse, le drapeau de la science, dans des régions inconnues. L'Académie avait un hommage à rendre à son intrépide et illustre correspondant ; elle est heureuse de commencer dès aujourd'hui à lui payer ce juste tribut.

**Séance du 8 mars.** — M. LE MAIRE de Châtillon-sur-Loing (Loiret) informe l'Académie que, le Conseil municipal de Châtillon-sur-Loing ayant exprimé, à l'unanimité, le vœu qu'une statue fût élevée à A.-C. Becquerel sur une des places publiques de cette ville, où il est né, une souscription publique a été ouverte à cet effet.

L'Académie accueille cette nouvelle avec la plus vive sympathie et décide qu'une liste de souscription sera ouverte au secrétariat.

— Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. HERMITE.

— De la compensation des températures dans les chronomètres. Note de M. PHILLIPS.

— Stabilité chimique de la matière en vibration sonore. Note de M. BERTHELOT. — « Une

multitude de transformations chimiques sont attribuées aujourd'hui à l'énergie de la matière éthérée, animée de ces mouvements vibratoires et autres, qui produisent les phénomènes calorifiques, lumineux, électriques. Cette énergie, communiquée à la matière pondérable, y provoque des décompositions et des combinaisons. En est-il de même des vibrations ordinaires de la matière pondérable, je veux parler des vibrations sonores, qui se transmettent en vertu des lois de l'acoustique? La question est fort intéressante et touche spécialement l'étude des matières explosives, dont je m'occupe depuis dix ans.

D'ingénieuses expériences ont été publiées à cet égard par MM. Noble et Abel, ainsi que par MM. Champion et Pellet, et beaucoup de savants admettent que les corps explosifs peuvent détoner sous l'influence de certaines notes musicales, qui les feraient vibrer à l'unisson. Quelque séduisante que soit cette théorie, les résultats obtenus jusqu'ici ne l'établissent cependant pas sans contestation. Les explosions par influence de la dynamite et du coton-poudre s'expliquent plus simplement par l'effet direct du choc propagé par les gaz à de courtes distances, au-delà desquelles elles ne se propagent point. Quant à l'iodure d'azote, sujet des principales observations relatives aux explosions par résonnance, c'est une poudre tellement sensible au frottement qu'il est permis de se demander si la détonation n'a pas lieu par les chocs et frictions des supports, siége véritable de la résonnance à l'unisson. »

Une série d'expériences faites par l'auteur en vue de résoudre cette question intéressante l'amène à formuler cette conclusion :

« La matière est stable sous l'influence des vibrations sonores, tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations éthérées. Cette diversité dans le mode d'action des deux classes de vibrations n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère à quel point les vibrations sonores les plus aiguës sont incomparablement plus lentes que les vibrations lumineuses ou calorifiques. »

— Nouvelles remarques sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral; par M. Berthelot. — Les nouvelles expériences de M. Wurtz n'ont pas convaincu l'auteur, et il termine ainsi son refus de concours :

« Certes, je suis convaincu de la parfaite sincérité scientifique de notre éminent confrère; mais peut-être n'a-t-il pas recherché suffisamment jusqu'ici les conditions de réussite d'une expérience délicate et dont l'impossibilité lui paraissait résulter de certains motifs théoriques. Pour mon propre compte, je ne crois pas utile d'insister sur la caractéristique de mes observations, caractéristique que M. H. Sainte-Claire Deville a fort bien mise en évidence, ni de répondre à des objections qui ne s'appliquent pas aux conditions de mes expériences et qui sont, d'ailleurs, peu en harmonie avec les lois physiques de la vaporisation des liquides : la question expérimentale me paraît résolue, et j'en abandonne le jugement aux hommes compétents. »

— Note au sujet de la rencontre des deux galeries d'avancement du grand tunnel du Saint-Gothard; par M. D. Colladon. — « Ces deux galeries, dont l'ensemble représente une longueur de 14,920 mètres, viennent de se réunir, après sept ans et cinq mois (dont bien des jours sont à défalquer pour la part de l'entreprise), et la rencontre s'est effectuée d'une manière remarquablement exacte.

C'est dimanche 29 février, à 11 heures du matin, que cette porte de communication a été ouverte. En ce moment, le baromètre, à Goschenen, était de $0^m.004$ plus haut qu'à l'extrémité sud, à Airolo. Un courant d'air s'est immédiatement produit dans la galerie, et sa vitesse près de l'ouverture était de $1^m.50$ par seconde. Quelques heures plus tard, le baromètre avait baissé à Goschenen, et la hauteur de la colonne mercurielle à Airolo surpassait de $0^m.001$ celle de Goschenen; par suite, le courant d'air a changé de direction, et il a pris celle du sud-nord; mais sa vitesse était de $^1/_5$ de mètre seulement. »

— Sur le projet de canal maritime interocéanique. — Dans une lettre à M. Larrey, M. de Lesseps donne des nouvelles de ses démarches chez les Américains.

— M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Zinin, correspondant de la section de chimie, décédé à Saint-Pétersbourg

le 18 février dernier. — On sait que ce chimiste a attaché son nom à la grande découverte de la transformation en bases organiques des carbures d'hydrogène de la série aromatique. M. Zinin est aussi l'auteur de la belle découverte de la transformation de la benzine en aniline et le créateur, par ce fait, de l'industrie des couleurs d'aniline.

— Recherche du coefficient de régularité du mouvement dans les transmissions par câbles. Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland.

— Fonction des vitesses; extension des théorèmes de Lagrange au cas d'un fluide imparfait. Note de M. Bresse.

— Syrphes et entomophtorées; par M. Alf. Giard.

— Mémoire sur les moyens applicables à la destruction du phylloxera; par M. le docteur Hamm. — L'auteur propose comme le meilleur réceptacle du sulfure de carbone la terre d'infusoires ou poudre siliceuse.

« De toutes les matières connues qui servent à absorber et contenir en elles les liquides, la terre d'infusoires (ou poudre siliceuse) est celle qui absorbe le sulfure de carbone en plus grande quantité, tandis que c'est aussi celle qui en permet le moins l'évaporation. La terre d'infusoires peut retenir de six à huit fois son propre poids de sulfure de carbone et ne laisse s'évaporer de cette quantité, dans l'espace de quatre jours, que les 0.4. Pour imprégner le sol autour d'un cep de vigne de 10 grammes de sulfure de carbone, on a besoin tout au plus de 2 grammes de terre d'infusoires; d'où il résulte que, avec une dose de 20 grammes, on peut porter sur la racine d'un cep 160 grammes de sulfure de carbone, qui, si elle y était introduite par infusion directe, ne manquerait pas de tuer instantanément la plante; mais, appliquée sous la forme dont il est question ici, c'est-à-dire par l'intermédiaire de la terre d'infusoires, elle ne saurait lui nuire que très-peu, et certainement, en tout cas, beaucoup moins que ne le feraient 10 grammes de sulfure de carbone directement introduits à la racine du cep. »

L'emploi du procédé du docteur Hamm repose, comme il le dit lui-même, sur le principe des cubes Rohart, qu'il trouve rationnel et juste, et il n'a d'autre but que de le perfectionner et rendre son succès certain dans tous les terrains.

— Sur l'influence toxique que le mycélium des racines de la vigne exerce sur le phylloxera par M. A. Romier. — M. P. Thénard dit quelques mots d'un travail de M. Romier, relatif au mycélium qui tue le phylloxera, mais qui tue en même temps la vigne.

M. Dumas ajoute que depuis que l'idée a été émise de chercher un parasite qui détruirait le phylloxera, il reçoit de nombreuses lettres de viticulteurs qui offrent des sommes assez importantes pour qu'un prix soit fondé par la Société d'encouragement à l'effet de provoquer des recherches dans ce sens.

M. Pasteur se propose, lorsque le Jura, où il passe ses vacances, aura été envahi par le phylloxera, d'étudier les maladies de cet insecte, et de chercher le microbe qui, semblable à celui qui détermine le choléra des poules, et à celui qui détruit les vers à soie, doit avoir raison du phylloxera, sans nuire à la vigne.

M. Blanchard proteste contre ces théories qui ne font illusion à aucun naturaliste. Jamais une espèce n'a disparu, et toutes les espèces ont des parasites. L'exemple tiré des vers à soie ne signifie rien ; les vers à soie sont des animaux domestiques. On peut dire qu'ils ont été dépravés par la « civilisation » ; ils ont perdu tout instinct et sont dans des conditions déplorables. Un ver à soie, placé au milieu d'une feuille de papier de 20 centimètres de côté, ne saurait trouver des feuilles de mûrier mises autour du papier, et mourrait de faim à quelque distance de masses alimentaires considérables. Il est devenu stupide. Les chenilles ordinaires vivant à l'état de liberté ne se comportent pas ainsi. Vive l'article 7, crierait presque M. Blanchard.

On est dans une mauvaise voie. Les parasites n'y feront rien et les insectides non plus. Le test des insectes résiste aux substances les plus corrosives ; l'insecte sécrète une matière grasse qui le préserve des contacts dangereux, et il peut séjourner des mois entiers dans des milieux délétères. D'ailleurs, les insectes savent se défendre, avec un instinct admirable, contre les causes de destruction ; on trouve des hannetons en Sibérie, où le thermomètre descend à 40 degrés au-dessous de zéro...

Sur une exclamation assez vive de M. Pasteur, la discussion, à ce moment, cesse d'être calme. MM. Blanchard, Dumas, Thénard, échangent des observations quelque peu personnelles, et M. le président Becquerel fait tous ses efforts pour que les répliques cessent et que l'Académie se forme en comité secret. — C'est ce que l'on appelle étouffer la discussion.

— Tous les lauréats de la dernière séance adressent leurs remerciements à l'Académie.

— Ephéméride de la planète 103 Hera, pour l'opposition de 1880 ; par M. O. Callandreau.

— Lois concernant la distribution des astres du système solaire, note de M. L. Gaussin.

— Sur les formules de quadrature à coefficients égaux. Note de M. Radau. — Savant mémoire d'analyse mathématique.

— Sur les systèmes formés d'équations linéaires à une seule variable indépendante. Note de M. G. Darboux.

— Démonstration d'un théorème de M. Sylvester sur les diviseurs d'une fonction cyclotomique. Note du P. Pepin.

— Comparaison entre les courbes des tensions des vapeurs saturées. Deuxième note de M. Paul de Mondesir.

— Action de l'électrolyse sur le térébenthène ; par M. Ad. Renard.

— Sur la synthèse des aldéhydes aromatiques ; essence de cumin. Note de M. A. Etard, présentée par M. Cahours.

— Sur les lésions du rein, dans l'empoisonnement lent par la cantharidine. Note de M. V. Cornil, présentée par M. Ch. Robin.

— Sur la mort apparente résultant de l'asphyxie. Note de M. Fort, présentée par M. Larrey. — « *Conclusion.* — Dans l'état de mort apparente consécutive à l'asphyxie proprement dite, on doit pratiquer avec persévérance la respiration artificielle, pendant un nombre d'heures non encore déterminé. Dans une note ultérieure, je chercherai à préciser la durée de la respiration artificielle, basée sur l'état du sang, du système nerveux et du muscle cardiaque. »

— Sur les modifications apportées par l'organisme aux substances albuminoïdes injectées dans les vaisseaux (3ᵉ série : Injections intraveineuses de ferments solubles). Note de MM. J. Béchamp et E. Baltus.

— Sur deux nouveaux silicates d'alumine et de lithine; par M. P. Hautefeuille. — « La méthode de préparation des silico-aluminates alcalins, basée sur l'emploi des sels fusibles susceptibles de former des sels acides, permet d'obtenir, lorsque l'agent minéralisateur est le vanadate de lithine, une substance cristalisée ayant la composition de la pétalite

$$30\,SiO^2,\ 4\,Al^2O^3,\ 3\,LiO,$$

le plus silicaté des minéraux et le plus riche en lithine. Ce silicate alumineux naturel n'est pas le seul composé défini que fasse cristalliser le vanadate de lithine, car j'ai reconnu que ce sel minéralise au rouge sombre la silice, l'alumine et la lithine dans deux autres proportions, savoir : $6\,SiO^2, Al^2O^3, LiO$ et $5\,SiO^2, Al^2O^3, LiO$. Le tungstate de lithine ne peut remplacer le vanadate de cette base dans toutes ces préparations, car ce sel jouit de la propriété de ramener tous les silico-aluminates de lithine à un type unique, celui qui contient 6 équivalents de silice pour 1 équivalent d'aluminate de lithine. Ce sel fournira donc ce silicate intermédiaire, exempt de tout mélange avec la pétalite et avec le silicate d'alumine et de lithine le moins silicaté.

— Sur les phosphates et les borophosphates de magnésie et de chaux provenant du dépôt de guano de Méjillones (lat. 23 degrés à 24°. S.). Note de M. Domeyko.

— Sur la composition des eaux de Cransac (Aveyron). Note de M. Ed. Willm.

— Sur le delta pliocène du Rhône à Saint-Gilles (Gard). Note de M. Collot, présentée par M. Daubrée.

# ARTS INSALUBRES

## Rapport sur l'utilisation des matières de vidange (1).

Par M. d'Hubert.

L'Académie connaît l'importance que présente, au point de vue de l'hygiène et en même temps sous le rapport de l'agriculture et de l'industrie, la bonne utilisation des matières de vidange.

Les substances solides, une fois désinfectées, forment un engrais apprécié des agriculteurs; quant aux sels ammoniacaux produits par les liquides, ils sont employés dans les fabrications de l'ammoniaque, de l'alun ammoniacal, des engrais, et sont la base d'une industrie nouvelle qui prend en ce moment un développement considérable.

En effet, les sels ammoniacaux servent aujourd'hui, dans les soudières, pour fabriquer les sels de soude d'après le nouveau procédé qui porte le nom de *méthode à l'ammoniaque.*

Le traitement des matières de vidange s'est fait pendant longtemps et se fait encore trop souvent par des pratiques que l'hygiène et les applications agricoles condamnent également.

Un ancien commissaire des Poudres et Salpêtres, M. d'Hubert, s'est proposé de remédier aux principaux inconvénients que présentait le traitement des matières de vidange, en ayant recours à des dispositions ingénieuses que nous décrirons sommairement.

Les mesures de police prescrivent de jeter dans les fosses, au moment de leur vidange, une dissolution de sulfate de fer qui absorbe l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ce procédé est inefficace et ne produit qu'une désinfection partielle. Pour la compléter, M. d'Hubert fait rendre les gaz qui sortent de la tonne dans un appareil de son invention; ces gaz, en traversant une dissolution de sulfate de cuivre et des couches de chlorure de chaux, se trouvent absorbés et décomposés.

Lorsqu'on emploie la vapeur pour la mise en mouvement des pompes de vidange, les gaz infects, au lieu d'être décomposés comme il vient d'être dit, sont brûlés sous le foyer de la locomobile. Les tonnes qui reçoivent chaque nuit les matières de vidange sont vidées dans des bateaux pontés et complétement clos, placés en différents points de la Seine et du canal Saint-Martin.

L'introduction des eaux vannes dans la tonne s'opère, sans répandre d'odeur, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc qui s'adapte à la vanne de la tonne.

Ces bateaux enlèvent chaque nuit 1500 à 1800 mètres cubes de matières; leur emploi supprime en partie les inconvénients du transport par les anciennes méthodes. Les treize bateaux qui font ce service jaugent ensemble 4295 tonnes.

Les bateaux ainsi chargés sont amenés aux trois usines du Point-du-Jour, d'Aubervilliers et de Maisons-Alfort, où ils sont déchargés à l'aide d'une pompe à vapeur qui refoule les matières, au moyen de conduites souterraines, dans de grands bassins clos et couverts, où elles sont soumises à une série de décantations et envoyées ensuite, à l'aide de pompes, dans des colonnes à plateaux. Là, sous l'influence de la chaleur, les sels ammoniacaux volatils, tels que le carbonate et le sulfhydrate, distillent après avoir traversé une série de serpentins; ils se condensent ensuite dans des bacs à saturation contenant de l'acide sulfurique. Ces bacs sont en plomb et hermétiquement clos. Les gaz odorants qui se dégagent pendant la saturation sont envoyés sous les foyers des générateurs, où ils sont brûlés: nous nous sommes assurés qu'après cette combustion aucune odeur ne se répand au dehors.

Les eaux usées par la distillation, qui forment le résidu de cette fabrication, peuvent

(1) Prix des arts insalubres pour l'année 1878. M. Fremy, rapporteur.

être encore utilisées pour l'agriculture, comme cela a lieu dans l'usine de Maisons-Alfort; leur efficacité a été constatée par une pratique de plusieurs années.

Nous considérons l'usine de Maisons-Alfort, qui est à la fois une fabrique de produits chimiques et une exploitation agricole de 124 hectares comme un modèle véritable de bonne utilisation des matières de vidange: les opérations ne laissent dégager au dehors aucun gaz fétide; les résidus ne sont pas jetés dans la rivière et sont, au contraire, appliqués à l'agriculture; en un mot, rien n'est perdu et tout est utilisé.

Les eaux vannes, décantées, laissent un résidu de matières solides dans lesquelles l'azote est fixé par différentes méthodes, mais principalement par l'acide sulfurique.

Ces matières sont desséchées à air chaud et à eau chaude dans de vastes séchoirs clos et couverts; les vapeurs produites par l'évaporation sont dirigées sous les foyers des générateurs pour y être brûlées.

Les trois usines de Maisons-Alfort, d'Aubervilliers et du Point-du-Jour transforment chaque jour en engrais et en sels ammoniacaux les 1800 mètres cubes de matières transportées par les bateaux. Elles produisent annuellement 7000 tonnes d'engrais solides et 4000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.

Il serait bien à désirer, dans l'intérêt de l'hygiène publique, que toutes les matières de vidange fussent ainsi utilisées et que l'on n'en jetât pas une partie dans la Seine, comme cela se pratique encore aujourd'hui (10 mars 1879).

Votre Commission a pensé que, par cet ensemble de perfectionnements introduits par M. d'Hubert dans le transport et le traitement des matières de vidange, cet habile ingénieur avait résolu un des problèmes qui intéressent le plus l'hygiène, l'agriculture et l'industrie, et qu'il avait mérité le prix des arts insalubres de la fondation Montyon; en conséquence, elle lui décerne ce prix, dont la valeur est de *deux mille cinq cents francs*.

---

## Rapport sur l'étamage des glaces à l'argent mercuré par le procédé de M. Lenoir (1).

M. Lenoir a déjà soumis à l'Académie plusieurs de ses découvertes importantes.

C'est cet habile ingénieur qui a introduit dans les procédés galvanoplastiques le perfectionnement qui permet d'obtenir, en ronde bosse et sans soudure, les dépôts qui s'appliquent, dans les ateliers de M. Christophe, à la reproduction des objets d'art et principalement des statues.

M. Lenoir a découvert un télégraphe autographique reproduisant l'écriture ou les dessins avec l'encre d'imprimerie: dans cet appareil, le synchronisme du transmetteur et celui du récepteur sont obtenus par un procédé ingénieux et nouveau.

Le moteur à gaz Lenoir, que tous les pays ont adopté, a donné à son auteur une réputation bien méritée.

Votre Commission a donc examiné, avec une sympathie qu'elle ne cache pas, la nouvelle invention de M. Lenoir, qui se rapporte aux Arts insalubres.

L'étamage des glaces au moyen de l'amalgame d'étain a toujours été considéré comme une opération insalubre; les ouvriers qui la pratiquent se mettent difficilement à l'abri de l'action redoutable des vapeurs mercurielles.

Il y a trente ans environ, une amélioration considérable s'est introduite dans l'industrie de la miroiterie: l'étamage des glaces au moyen du mercure a été remplacé, après de nombreux essais, par l'argenture.

L'opération de l'argenture des glaces est des plus simples. La glace que l'on veut argenter est placée sur une table horizontale en fonte portant une couverture de laine qui est chauffée vers 40 degrés; on verse successivement sur la glace, préalablement bien nettoyée, deux solutions, l'une d'acide tartrique, l'autre d'azotate d'argent ammoniacal; sous l'influence de la chaleur, l'acide organique réduit le sel métallique, et au bout de

---

(1) Prix des arts insalubres pour l'année 1878. M. Fremy, rapporteur.

vingt minutes environ, l'argent se dépose sur la glace en couche adhérente, continue et brillante; l'argenture est terminée en une heure environ; il ne reste plus qu'à sécher la glace et à recouvrir l'argent précipité d'un vernis, assez résistant et compacte pour garantir l'argent contre tout frottement et le préserver des vapeurs sulfureuses, qui le noircissent.

Par ce procédé, une glace peut être étamée en quelques heures et livrée immédiatement; tandis que, par l'ancienne méthode, l'opération durait au moins douze jours.

L'argenture présente cependant des inconvénients qu'il ne faut pas méconnaître: le reflet de l'argent est toujours un peu jaunâtre: il arrive souvent que la lame d'argent n'adhère pas au verre ou qu'elle se soulève par l'action du soleil; en outre, le vernis appliqué derrière la glace ne préserve pas toujours l'argent de l'influence des émanations sulfureuses.

Ces inconvénients ont engagé M. Lenoir à chercher une méthode qui, en conservant à la glace les avantages de l'argenture, lui donnât les qualités de l'amalgamation, dans des conditions qui préserveraient les ouvriers de toute action de la vapeur mercurielle. Il est arrivé au but qu'il poursuivait par le procédé suivant:

La glace, étant une fois argentée, est soumise à l'action d'une dissolution étendue de cyanure double de mercure et de potassium: il se forme un amalgame d'argent blanc et brillant qui adhère fortement au verre.

Pour faciliter l'opération et utiliser tout l'argent employé en économisant le cyanure double de mercure et de potassium, M. Lenoir, dans un perfectionnement récent, saupoudre la glace, au moment où elle est recouverte de la solution mercurielle, d'une poudre de zinc très-fine qui précipite le mercure et régularise l'amalgamation.

La glace qui porte cet amalgame d'argent ne présente plus de reflet jaunâtre et donne des images blanches entièrement comparables à celles qui étaient produites par les glaces étamées au mercure dans l'ancien procédé. Cet amalgame résiste mieux que l'argent seul aux émanations sulfureuses.

L'opération que nous venons de décrire donne donc à la miroiterie le moyen de produire des glaces étamées par un amalgame de mercure et d'argent, en préservant les ouvriers de tous les dangers qui résultent de l'étamage des glaces par l'ancienne méthode.

Votre Commission a pensé que cette utile invention avait mérité un prix des Arts insalubres de la fondation Montyon: en conséquence, elle décerne à M. Lenoir un prix de la valeur de *deux mille cinq cents francs*.

---

## Rapport sur un Mémoire de MM. Boutmy et Faucher, ingénieurs des Poudres et Salpêtres, sur la fabrication industrielle de la dynamite (1).

L'Académie sait que M. Nobel, ingénieur suédois, a préparé le premier, en 1867, un explosif d'une grande puissance, qu'il a nommé *dynamite*, et qui est un mélange de nitroglycérine et d'une substance siliceuse absorbante.

Dans cet état, la nitroglycérine a conservé une partie de sa force explosive et ne présente plus les dangers qui avaient fait renoncer pendant un certain temps à son emploi.

Il résulte des recherches de M. Nobel que la meilleure dynamite est celle que l'on prépare avec une substance poreuse que les Allemands appellent *Kieselguhr*, et qui est formée par l'enveloppe siliceuse d'infusoires fossiles.

Nous avons en Auvergne un corps siliceux, la *randannite*, identique au *Kieselguhr*, qui peut être employé avec avantage dans la fabrication d'une dynamite de première qualité, car cette dynamite, ainsi produite, contient jusqu'à 75 pour 100 de nitroglycérine.

Pour faire comprendre l'utilité du travail de MM. Boutmy et Faucher, et aussi les diffi-

---

(1) Prix des arts insalubres pour l'année 1879. — M. Fremy, rapporteur.

cultés que ces habiles ingénieurs avaient à résoudre, l'Académie nous permettra de rappeler ici, en quelques mots, les principaux usages et quelques propriétés de la dynamite.

Cet explosif est employé aujourd'hui dans l'exploitation des mines et carrières, dans les travaux publics et dans les travaux militaires ; aussi la consommation de la dynamite augmente-t-elle chaque année dans une proportion considérable.

Pour les applications aux mines et aux carrières, la dynamite présente de notables avantages sur la poudre de mine ordinaire.

En effet, sa puissance explosive permet de l'employer dans des trous de mine perpendiculaires au front de taille, quelle que soit la dureté du minerai, tandis qu'avec la poudre on est souvent obligé de percer ces trous avec une inclinaison de 45 degrés, afin de créer une ligne de moindre résistance.

Avec une même longueur de forage, on abat donc, au moyen de la dynamite, un cube beaucoup plus considérable qu'avec la poudre.

D'après M. Abel, la vitesse de propagation de la dynamite est de 6,000 mètres par seconde. L'instantanéité presque absolue de cette explosion permet d'employer un bourrage moins parfait que lorsque l'on fait usage de la poudre ; du sable légèrement tassé, de l'eau ou même de l'air qui surmonte la cartouche suffisent pour faire produire à la dynamite des effets qui se réalisent même dans des roches poreuses, sur lesquelles la poudre de mine, comme on le sait, n'a que peu d'action.

La dynamite peut être utilisée dans des forages humides à la condition de préserver l'amorce des atteintes de l'humidité.

Ces avantages font employer avec grand succès la dynamite dans les travaux publics, tels que le percement des tunnels et des tranchées dans le roc, la désagrégation des roches qui sont submergées lors de la fondation des piles de pont, etc.

La puissance explosive de la dynamite et surtout la suppression du bourrage rendent cet explosif très-précieux dans les opérations militaires, telles que le renversement des murs, la production des brèches, la destruction des palissades des voies ferrées et des ponts, le brisement des glaces, la production des tranchées dans les terres gelées, etc.

On voit que les recherches de MM. Boutmy et Faucher sur la fabrication industrielle de la dynamite portaient sur un explosif qui a pris aujourd'hui une proportion exceptionnelle.

Mais la production industrielle de la nitroglycérine, qui est la base de la dynamite, présente des difficultés considérables : en effet, la nitroglycérine est vénéneuse même à l'état de vapeur, et les accidents terribles qu'a produits cet explosif si puissant montrent tous les dangers auxquels sont exposés ceux qui se livrent à sa fabrication.

Votre Commission des arts insalubres a donc pensé qu'un travail comme celui de MM. Boutmy et Faucher, qui avait pour but d'ôter en quelque sorte tout danger à la fabrication industrielle de la nitroglycérine et à celle de la dynamite, devait être examiné par elle avec un grand intérêt.

On sait que la nitroglycérine s'obtient presque instantanément en faisant agir sur la glycérine l'acide nitrique fumant, ou mieux un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

Une brusque immersion de toute la masse dans une quantité d'eau considérable met fin à la réaction et précipite la nitroglycérine.

Lorsqu'on opère sur de grandes masses, on rencontre de sérieuses difficultés dans cette fabrication, parce que la réaction produit assez de chaleur pour décomposer une partie de la nitroglycérine, qui dégage alors des vapeurs rutilantes et peut souvent déterminer de violentes explosions ; les procédés de réfrigération sont souvent sans efficacité pour éviter ces accidents.

Lorsque MM. Boutmy et Faucher ont été chargés par le gouvernement de fabriquer, à Vonges, la nitroglycérine en quantités importantes, ils n'ont pas cru devoir adopter le mode de fabrication ordinaire, qui présentait de grandes chances d'accidents ; leurs études, suivies à la fois dans le laboratoire et dans l'usine, les ont conduits à la décou-

verte d'un nouveau mode de production de nitroglycérine que nous allons faire connaître et qui leur a donné les meilleurs résultats.

Le principe du nouveau procédé consiste à écarter la plus grande partie de la chaleur qui doit se dégager pendant la production de la nitroglycérine, en engageant d'abord la glycérine dans une combinaison avec l'acide sulfurique, qui forme l'acide sulfoglycérique, et en détruisant ensuite lentement, par l'acide nitrique, le composé sulfoglycérique.

Le procédé de MM. Boutmy et Faucher revient donc à produire d'avance : 1° un liquide dit *sulfoglycérique*, obtenu en traitant la glycérine par trois fois son poids d'acide sulfurique; 2° un liquide dit *sulfonitrique*, en mélangeant à poids égaux l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Ces deux préparations donnent lieu à des dégagements de chaleur considérables; on laisse refroidir les liqueurs et on les réunit ensuite dans des proportions voulues pour que la réaction se produise avec une lenteur qui empêche tout échauffement anormal.

Telle est la découverte, selon nous très-importante, qui est due à MM. Boutmy et Faucher; nous devons dire ici qu'elle est la conséquence de recherches thermochimiques faites précédemment par un des deux ingénieurs et consignées dans un Mémoire qui a été présenté à l'Académie (1).

L'auteur de ce travail avait démontré, en effet, que l'acide sulfoglycérique, en se décomposant pour donner de la nitroglycérine sous l'influence de l'acide nitrique, absorbe une quantité de chaleur égale à celle que sa formation avait exigée; on réalise donc, par la nouvelle méthode, *une sorte de mélange réfrigérant* au sein de la masse, qui maintient la témpérarure du liquide entre 10 et 15 degrés et permet de préparer la nitroglycérine en quantité considérable sans réfrigération extérieure.

Le nouveau procédé présente un autre avantage important.

Dans la méthode ancienne, la nitroglycérine se sépare presque instantanément et monte en partie à la surface du liquide, ce qui rend les lavages difficiles.

Dans le procédé de Vonges, la nitroglycérine se fait d'une façon lente, en vingt heures environ et avec une régularité qui met les ouvriers à l'abri de tout danger; elle tombe au fond des vases et peut être lavée rapidement.

Ce mode de production de la nitroglycérine offre aussi, au point de vue du rendement, des avantages marqués sur les autres méthodes, car à Vonges, on a obtenu constamment 200 parties de nitroglycérine pour 100 partiés de glycérine à 30 degrés, ce qui dépasse les rendements ordinaires.

Après avoir fait ressortir la partie essentielle et originate du nouveau procédé de MM. Boutmy et Faucher, nous croyons inutile d'insister sur les autres perfectionnements qui ont été introduits par ces habiles ingénieurs dans l'installation de leurs appareils; ils portent principalement sur les précautions prises pour éviter les explosions et soustraire les ouvriers à l'action des vapeurs de nitroglycérine et de gaz nitreux, sur le lavage et la filtration de la nitroglycérine et sur son incorporation avec les matières absorbantes diverses pour produire la dynamite.

En résumé, le procédé de MM. Boutmy et Faucher est appliqué à Vonges depuis 1873; il a permis de fabriquer des quantités considérables de dynamite dans des conditions de sécurité en quelque sorte exceptionnelles, eu égard aux dangers que présente le maniement d'un explosif aussi puissant.

Non-seulement on n'a pas eu à déplorer à Vonges la perte d'un seul ouvrier, mais la santé de tous s'est maintenue excellente.

Votre Commission a donc pensé que les auteurs du nouveau procédé de fabrication de la nitroglycérine avaient mérité le prix des Arts insalubres de la fondation Montyon; en conséquence, elle leur décerne ce prix, dont la valeur est de *deux mille cinq cents francs.*

---

(1) Voir le Mémoire complet, *Moniteur scientifique*, novembre 1879, p. 1160, livr. 455.

## SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

**Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.**

Séance du 10 mars 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Dollfus, Durand, Ehrmann, C. Kœchlin, H. Kœchlin, O. Kœchlin, Meunier, Schæffer, G. Steinbach, Witz, Jeanmaire ; total : onze membres.

M. le secrétaire s'excuse par lettre de ne pouvoir assister à la séance ; il est remplacé par M. Schæffer.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Deux lettres, en langue allemande, de M. Weiss, de Bâle, relatant de nouvelles expériences pour appuyer ses théories sur les détériorations des chaudières à vapeur, sont remises à M. Schæffer, qui se charge de les examiuer et d'en faire la traduction.

La commission de l'alcoolisme communique au comité, avec prière de les vérifier, des analyses de dix échantillons d'eaux-de-vie, faites sur sa demande par M. le docteur Bischoff, de Berlin.

M. Schæffer veut bien faire faire la traduction de ce travail, qui est en langue allemande, et fera répéter les analyses par M. Becci, préparateur au laboratoire de l'École de chimie.

M. le secrétaire donne lecture de quatre mémoires, dont chacun doit, soi-disant, répondre aux conditions exigées pour l'obtention d'un des prix proposés par la Société. — Le Comité en décide le renvoi, sans commentaires, à leur auteur.

M. Meunier-Dollfus donne communication du classement qu'il a fait des matières minérales qui, d'après les listes de M. Goppelsrœder, manquent à la collection de l'École de chimie, et indique les maisons qui sont à même d'en fournir les meilleurs types. Comme beaucoup de minerais se trouvent en double dans les collections de la Société industrielle, M. Meunier pense que celle-ci en céderait volontiers une partie. — La demande en sera faite.

De plus, M. Meunier offre, au nom de MM. Ch. Kestner et Comp., des échantillons aux différents états de pureté des produits fabriqués par cette maison. — Le Comité accepte ce don avec reconnaissance.

M. Camille Kœchlin remercie le Comité de la distinction qui lui a été votée, à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa carrière industrielle.

Le Comité de chimie, en effet, sur la proposition de M. Schæffer, avait décidé de demander à la Société industrielle qu'une médaille d'or fût décernée à M. Camille Kœchlin pour les éminents services qu'il avait rendus à l'industrie. Cette motion avait été accueillie avec un enthousiasme aussi sincère que bien fondé.

La séance est levée à sept heures moins dix minutes.

## CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA PUTRÉFACTION

Par M. C.-T. Kingzett.

Il me paraît maintenant bien établi que les matières d'origine animale et végétale ne possèdent en elles-mêmes aucune tendance à passer à l'état de décomposition putréfiante. En d'autres termes, je conçois la putréfaction comme étant l'expression indicative d'un certain nombre de changements spécifiques qui sont produits dans certains corps par des causes étrangères aux substances elles-mêmes.

Nous sommes redevables de la plus grande partie de nos connaissances sur ce sujet aux recherches de Pasteur, qui, en 1860, a défini la putréfaction comme étant un procédé de fermentation provoqué et entretenu par des ferments animaux du genre *vibrio*. Cette

définition a été confirmée par Traube et Gscheidlen, entre autres, en 1874, et, plus récemment, par les expériences très-intéressantes et bien connues du professeur Lister.

Il a donc été reconnu en substance que, de même que toute espèce de fermentation est un cas de réaction biologique se manifestant comme le résultat d'une force spéciale qui réside dans les organismes, ou, en d'autres termes, « comme un phénomène essentiellement corrélatif d'un acte vital commençant et finissant avec lui, » de même la putréfaction est un autre cas de réaction biologique, ou un autre phénomène corrélatif d'un acte vital. Il y a donc, aussi bien dans la fermentation proprement dite que dans la putréfaction, organisation, développement et multiplication d'agents vivants.

Il est également probable que la fermentation, bien que certains genres de ce phénomène paraissent dépendre d'organismes spécifiquement invariables, peut aussi être produite dans le même milieu par des ferments ou organismes différents, de même que plusieurs agents hydratants peuvent occasionner le même ordre de décomposition dans certaines substances chimiques, la seule différence existant dans la nature spécifique des agents en activité et des produits résultants, ou de quelques-uns d'entre eux.

Pasteur reconnaît deux sortes de putréfaction, à savoir : celle dans laquelle le ferment (comme, par exemple, le ferment butyrique) produit le changement sans l'aide de l'oxygène, et celle dans laquelle l'oxygène est nécessaire pour produire ce changement.

Quoi qu'il en soit, il est certain que la simple exposition temporairement à l'air suffit, dans la grande majorité des cas, pour introduire dans toute solution putrescible les agents du changement putréfactif.

Dans cet ordre d'idées, lorsqu'une solution putrescible est exposée à l'air, il s'y forme à la surface une pellicule composée de bactéries, de mucors et de mucidines, qu'on suppose exclure et absorber l'oxygène, en l'empêchant de pénétrer dans le liquide. Au-dessous de cette couche, dans le liquide, les vibrions se multiplient et divisent les substances albumineuses en produits plus simples, tandis que les bactéries et les mucors excitent la combustion de ces derniers en produits ultimes. Telles sont les idées de M. Pasteur sur les changements qui constituent la putréfaction, et il faut observer surtout que les vibrions ne peuvent endurer la présence de l'oxygène, car ils ont pour fonction d'établir le changement initial qui est complété par les bactéries et les mucors.

Il suit de ce qu'on vient de dire que le contact de l'air n'est nullement nécessaire pour le développement de la putréfaction, et que, au contraire, si l'oxygène dissous dans le liquide putrescible n'a pas été d'abord enlevé par l'action d'organismes spéciaux, la putréfaction n'aura pas lieu; l'oxygène détruirait les vibrions qui essaieraient de la commencer.

Quant aux premiers produits du changement putréfactif, ils ressemblent, autant qu'on le sait, ou sont du moins identiques jusqu'à un certain point aux produits qu'on obtient en soumettant les albuminoïdes à la décomposition chimique au moyen d'agents hydratés, tels que l'acide sulfurique étendu et l'eau de baryte. Ce genre de décomposition a été spécialement étudié par Schützenberger. Les produits ultimes du changement putréfactif sembleraient résulter de l'oxydation des produits primaires et de certaines influences secondaires mal définies.

Dans ces circonstances, on devait naturellement s'attendre à ce qu'une substance, apte à subir la fermentation putride sans oxydation, subirait plus rapidement l'oxydation chimique que la masse entière originelle, et que, par suite, la capacité d'une substance à absorber l'oxygène irait en augmentant avec cette décomposition putréfactive. C'est pourquoi, partant de cette idée, il me parut avantageux, il y a quelque temps, de comparer quantitativement les énergies prophylactiques de diverses substances en déterminant les capacités d'absorption de l'oxygène que pouvaient avoir des solutions ou mélanges organiques à mesure qu'elles passaient à l'état de putréfaction, et à comparer ces capacités des mêmes solutions, lorsqu'elles étaient protégées contre les changements putrides pendant les mêmes temps par les substances dites *antiseptiques*.

En conséquence, je commençai, après de considérables retards inévitables, les expériences dont j'ai l'honneur de soumettre quelques-unes à la Société chimique.

J'ai fait un grand nombre d'expériences de ce genre, mais je ne me propose pas d'en publier les résultats en cette occasion. On remarquera que les recherches de cette nature offrent de grandes difficultés, et qu'une opinion tant soit peu solide ne peut être basée que sur de très-nombreuses observations. Le problème perdrait presque toutes ses difficultés si tous les antiseptiques exerçaient le même genre d'influence, c'est-à-dire, par exemple, la même énergie dans les combinaisons propres à détruire ce qui constitue la fonction des vibrions. Mais il n'en est pas ainsi, et, en outre, la plupart des substances antiseptiques essayées réagissent sur le permanganate potassique d'une manière chimique qui leur est propre. De là les difficultés de l'investigation que je suis en voie de poursuivre. Toutefois, quelques-unes de mes expériences semblent avoir une portée capitale par rapport à une communication du docteur Tidy sur son analyse de l'eau par le *procédé à l'oxygène.*

Avant de décrire mes expériences, je tiens à constater que je n'ai été conduit à examiner ce sujet par aucune idée de critique, et encore moins par aucun esprit d'hostilité; c'est affaire de pure rencontre sur le même terrain.

Suivant une opinion assez répandue, une substance est capable d'absorber, à l'état putride, beaucoup plus d'oxygène, ou, en d'autres termes, de décomposer beaucoup plus de permanganate potassique qu'à l'état frais; et, en vérité, il me paraît que le *procédé à l'oxygène* pour l'analyse de l'eau, tel qu'il a été récemment décrit par M. Tidy, à la Société chimique, repose essentiellement sur cette supposition. L'auteur, en effet, fait observer que sa méthode nous fournit incontestablement un renseignement exact sur les quantités relatives de matière en putrescence et facilement oxydable, et sur celles de matières non putrides ou moins facilement oxydables qui se trouvent dans l'eau. Je commencerai par démontrer que cela n'est pas clair et que le procédé à l'oxygène me paraît propre à égarer les chimistes dans l'interprétation des résultats qu'ils ont obtenus, si nous en sommes à croire que les matières organiques les plus pernicieuses sont celles qui sont dans une condition de putrescence. On verra, en effet, qu'une eau peut contenir, à un certain moment, des matières organiques qui ne sont pas en putrescence, et que, lorsque ces mêmes matières seront devenues pernicieuses, l'eau absorbera moins d'oxygène que dans le premier état.

*Expérience I* (14 août 1879). — Je préparai une solution diluée de blanc d'œuf que je filtrai pour la débarrasser de la matière membraneuse, et je constatai qu'elle contenait 1.588 pour 100 d'albumine séchée à 100° centigrades. Je pris 5 centimètres cubes de cette solution, à laquelle j'ajoutai 90 centimètres cubes d'eau distillée, puis 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 3), et enfin 20 centimètres cubes d'une solution type de permanganate potassique (1 centimètre cube = 0gr.001334 d'oxygène). Je laissai reposer le mélange pendant une heure et déterminai le permanganate non employé en estimant son équivalant d'iode avec une solution type de thiosulfate sodique de la manière ordinaire (1 centimètre cube = 0gr.000667 d'oxygène ou $^1/_2$ centimètre cube de permanganate type).

De cette façon, je vérifiai que l'albumine sur laquelle j'avais opéré usait, à l'heure, 6 centimètres cubes $KMnO^4$ = 0gr.008004 d'oxygène. C'est là ce que j'appelle la *capacité initiale d'absorption de l'oxygène.* Je mis ensuite 45 centimètres cubes de la même solution albumineuse dans un flacon bouché d'une contenance d'environ 100 centimètres cubes, et j'en déterminai à plusieurs reprises l'état dans différentes parties, depuis le moment où la capacité d'absorption de l'oxygène fonctionnait, en obtenant exactement dans les mêmes conditions des résultats identiques à ceux que je vais donner.

| Capacité d'absorption de l'oxygène au point de départ. | Après 24 heures. | Après 120 heures. | Après 1104 heures. |
|---|---|---|---|
| 0.008004 | 0.008671 | 0.0076038 | 0.00667 |

| Après 1176 heures. | Après 1440 heures. | Après 1534 heures. |
|---|---|---|
| 0.0062031 | 0.0058696 | 0.0054694 |

La solution commença à s'épaissir après un repos d'environ cent cinquante heures, et dès ce moment devint de plus en plus mauvaise, jusqu'au point de finir par prendre une consistance glutineuse et fibreuse; elle sentait alors fortement le fromage et avait entièrement perdu son odeur purement putride.

*Expérience II* (27 août 1879). — Une livre de bifteck cru fut mise à digérer dans environ 400 centimètres cubes d'eau pendant deux heures; on filtra après refroidissement et on laissa reposer toute la nuit. Le matin suivant, la préparation avait déjà une légère odeur putride.

Je déterminai la capacité initiale d'absorption de l'oxygène en employant 5 centimètres cubes de l'extrait étendu de 100 centimètres cubes d'eau, auquel j'ajoutai 5 centimètres cubes d'une solution de 1 : $3H^2SO^4$ et 20 centimètres cubes de KMnO. Il absorba 0gr.008671 d'oxygène.

Je mis ensuite 60 centimètres cubes de l'extrait dans un flacon bouché, d'une contenance de 80 centimètres cubes, et je remplis entièrement de ce même extrait un autre flacon semblable, de façon qu'il ne fût pas exposé à l'air. Les capacités d'absorption de l'oxygène de ces deux solutions furent alors déterminées à certaines périodes et avec les résultats suivants :

A. — *Flacon plein en partie.*

| Au commencement. | 24 heures. | 72 heures. | 144 heures. | 168 heures. |
|---|---|---|---|---|
| 0.008671 | 0.0089378 | 0.0081374 | 0.0081374 | 0.008004 |

| 648 heures. | 672 heures. | 792 heures. | 840 heures. | 1128 heures. | 1224 heures. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.007337 | » | 0.006003 | 0.005336 | 0.0050692 | 0.0042688 |

B. — *Flacon entièrement plein.*

| Au commencement. | 24 heures. | 72 heures. | 144 heures. | 168 heures. |
|---|---|---|---|---|
| 0.008671 | » | » | » | 0.0089378 |

| 648 heures. | 672 heures. | 792 heures. | 840 heures. | 1128 heures. | 1224 heures. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.011339 | 0.0037352 | 0.0034684 | 0.0034684 | » | » |

Après quarante-huit heures, les deux flacons furent maintenus à une température de 40 degrés pendant trois heures pour activer la putréfaction.

Dans le flacon A, l'odeur putride était insupportable avant que de chauffer à cette température; mais, chose assez curieuse, lorsqu'on examina la solution après soixante-douze heures, elle avait une odeur tout à fait bonne. Lorsqu'on en fit l'examen, après cent quarante-quatre heures, son odeur était de nouveau mauvaise et ne fit qu'empirer de plus en plus, il s'y forma graduellement un dépôt (1), et, en l'agitant, elle laissa dégager beaucoup de gaz. Finalement, la solution devint entièrement, ou presque incolore, toute la couleur se trouvant dans le dépôt. A l'examen de mille cent vingt-huit heures, elle avait une odeur parfaitement bonne et sentait simplement la viande; il en fut de même après mille deux cent vingt-quatre heures.

Lorsqu'on ouvrit le flacon B, après soixante-huit heures, on trouva la solution horriblement putride, et, de ce moment jusqu'à six cent quarante-huit heures, elle resta naturellement en contact avec 5 centimètres cubes d'air. Après chaque examen, la quantité d'air fut augmentée de 5 centimètres cubes (on retirait une proportion égale de liquide). Quant à l'aspect et à l'odeur, la solution suivit la marche de celle du flacon A, autant qu'il fut permis de l'observer.

*Expérience III* (1er octobre 1879). — Dans cette expérience, je pris un bifteck dans lequel

(1) Ce dépôt, qu'on rencontra dans tous les liquides qu'on laissa passer à l'état de putréfaction, était de nature vaseuse et n'eut rien à faire avec la détermination des capacités pour l'oxygène, car, en agitant les liquides, on pouvait le disséminer également à travers la masse. Le fait fut prouvé en faisant (dans la majorité des cas) des expériences répétées qui fournirent toujours les mêmes résultats.

la putréfaction avait déjà commencé, un morceau de hareng frais dans la même condition et un fragment de chou; je fis avec le tout une infusion à 40 degrés, que je filtrai après avoir laissé refroidir. Je remplis complétement un petit flacon fermé de cette solution, et j'en mis une autre quantité dans un flacon bouché qui contenait environ 400 centimètres cubes d'air. La manière de procéder fut celle de la dernière expérience.

A. — *Extrait dans le flacon plein.*

| Capacité initiale d'absorption de l'oxygène. | Après 24 heures. | Après 336 heures. | Après 432 heures. |
|---|---|---|---|
| 0.0058696 | » | 0.0034684 | 0.00314824 |

| Après 840 heures. | Après 1032 heures. | Après 1128 heures. | Après 1224 heures. | Après 1776 heures. |
|---|---|---|---|---|
| 0.00490912 | 0.00410872 | 0.004005 | 0.0041385 | 0.0041408 |

B. — *Extrait exposé à l'air dès le commencement.*

| Capacité initiale pour l'oxygène. | Après 24 heures. | Après 336 heures. | Après 432 heures. |
|---|---|---|---|
| 0.0058696 | 0.0050692 | 0.0034684 | 0.00314824 |

| Après 840 heures. | Après 1032 heures. |
|---|---|
| 0.0044288 | 0.0034684 |

Le 13 octobre, c'est-à-dire après trois cent trente-six heures, et lorsque la putréfaction était en plein développement, je mis 22cc.5 de l'extrait dans le flacon A, en contact avec 55 centimètres cubes d'air sur du mercure. Après cinq jours, le volume du gaz dans le tube mesurait 59 centimètres cubes. J'introduisis alors un peu de potasse caustique et elle absorba 4 centimètres cubes de gaz, laissant toutefois le volume primitif non absorbé. Je n'attache pas beaucoup d'importance à cette expérience; elle est tout à fait préliminaire et peut-être, après tout, l'oxygène a-t-il été absorbé de l'air et s'est-il dégagé un volume égal d'un autre gaz (hydrogène ou azote) qui n'a pas été absorbé par la potasse. Quoi qu il en soit, cependant, il semblerait, d'après des expériences comparées, A et B, que ce cas de putréfaction ne dépendait aucunement du contact de l'air *per se* et peut même s'effectuer indépendamment de lui.

La putréfaction en A et B se développa rapidement; les solutions conservèrent leur couleur rouge qui sembla même un moment devenir plus intense. A l'examen fait à la trois cent trente-sixième heure, les deux extraits sentaient horriblement mauvais et avaient largement déposé; en les agitant, ils dégagèrent beaucoup de gaz. Il en fut de même après quatre cent trente-deux heures. En dernier lieu, la couleur de la solution disparut et le dépôt augmenta simultanément; l'odeur aussi changea, et, de putride commençante, elle passa à celle de vieux beurre. Après mille trente-deux heures, A n'avait pas tout à fait perdu sa dernière odeur, mais celle-ci avait complétement disparu chez B, qui émettait seulement la senteur d'un composé ammoniacal.

*Expérience IV* (3 novembre 1879). — Je coupai en tranches minces quatre ou cinq livres de bœuf maigre, cru, et je les fis macérer dans de l'eau pure à 40 degrés. L'extrait contenait 3 pour 100 (?) de matière solide, séchée à 100 degrés :

*A.* 200 centimètres cubes de cet extrait furent mis dans un flacon fermé d'environ 250 centimètres cubes de capacité.

*B.* 200 centimètres du même extrait furent mis dans un flacon fermé, exactement de cette capacité.

*C.* 50 centimètres cubes furent exposé à 47cc.5 d'air sur mercure.

| | Capacité initiale pour l'oxygène de 5 centimètres cubes. | Après 96 heures. | Après 192 heures. | Après 278 heures. | Après 374 heures. | Après 926 heures. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *A.* | 0.0073959 | 0.06942 | 0.0064614 | 0.00631455 | 0.006942 | 0.00643552 |
| *B.* | 0.0073959 | » | » | 0.006942 | 0.007743 (1) | 0.00685776 |
| *C.* | 0.0073959 | Volume du gaz dans le tube à air = 44cc.5 | | | 0.0071289 | 0.00643552 |

(1) Après cet examen, une quantité de cet extrait fut mise dans un flacon qu'elle remplissait exactement, et, à la période de neuf cent vingt-six heures, la capacité pour l'oxygène fut trouvée égale à 0.0075712.

A et B commencèrent à sentir mauvais après quarante-huit heures, devinrent de plus en plus infects et formèrent un dépôt blanchâtre considérable.

Ces résultats, si je diffère pour l'instant de les considérer relativement au phénomène de la putréfaction, me paraissent, comme je l'ai déjà dit, révéler une source probable d'erreur dans le procédé d'analyse de l'eau par l'oxygène. Pendant la discussion sur le Mémoire recommandable du docteur Tidy, j'ai fait remarquer que le permanganate de potasse, suivant les résultats propres de l'auteur, semble avoir peu d'influence sur la gélatine à l'état frais et que la gélatine faisant partie de la classe des corps qui se rattachent aux changements putréfactifs et sont, par conséquent, capables de donner naissance à des produits pernicieux, je pensais que le procédé par l'oxygène pouvait laisser échapper certains albuminoïdes, ce qui élevait une sérieuse objection. Or, il me paraît, d'après les expériences que j'ai décrites, que le procédé par l'oxygène peut non-seulement déclarer bonne une eau qui contient un de ces albuminoïdes, mais encore une eau infectée de produits pernicieux, car il est possible d'obtenir une solution pareille à cette dernière, qui montrera une capacité d'absorption de l'oxygène moindre que celle que fournirait une solution fraîche originelle de laquelle elle dérive.

A mesure que les expériences continuent, elles confirment le fait (tant de fois discuté), que la putréfaction peut commencer et se développer sans oxygène (ce qui est vrai), et concordent avec celles de Nencki pour affirmer que l'histoire de la fermentation putride est conforme à celle de Pasteur.

Dans quelques-unes des expériences, la solution putrescible a montré dans les dernières phases une tendance légère à subir une plus forte oxydation qu'au point de départ; c'est peut-être parce que, jusqu'à ce moment, les agents en activité avaient surtout un caractère d'hydratation; mais, dès que l'opération s'est développée et que la quantité d'oxygène utilisée de l'extérieur a augmenté, d'autres agents ont surgi et entretenu l'influence oxydante qui constitue le second acte de la putréfaction ordinaire.

Il semblerait aussi que, dans quelques expériences, les agents en activité avaient le pouvoir d'obtenir de l'oxygène de l'intérieur des mélanges, car la quantité d'oxygène venant de l'air n'était pas en certains cas suffisante pour expliquer la diminution constatée dans la capacité d'absorption de l'oxygène, si nous attribuons ce décroissement à l'oxydation d'intérim. La présence de l'oxygène libre aide incontestablement aux derniers changements.

Finalement, on remarquera qu'il est dans l'histoire de la putréfaction un moment où l'activité des agents en activité diminue considérablement et finit presque par cesser. Cela est dû, sans aucun doute, non-seulement à l'épuisement de la matière disposée à subir les changements putréfactifs, mais aussi à l'influence vénéneuse des produits eux-mêmes qui agit, quand il y a affluence, sur les agents eux-mêmes. Ce fait a été parfaitement démontré par Crace-Calvert, Thomson, Nencki et autres.

Ce résultat est comparable avec un autre qui a été observé dans la fermentation alcoolique. Dès que l'alcool arrive à une certaine proportion, la fermentation cesse, parce que les cellules de la levûre sont rendues inactives par l'alcool (1).

Le champ n'est pas suffisamment exploré pour qu'il soit permis de faire beaucoup de théorie; et n'eût été l'intérêt des résultats que j'ai obtenus relativement au procédé d'analyse de l'eau par l'oxygène, je n'eusse pas soumis à l'appréciation de la Société mes expériences sous cette forme incomplète.

---

(1) Ce fait a été démontré par un grand nombre d'expériences faites par Thudichum et l'auteur, mais le manuscrit a été malheureusement égaré et n'a pu être publié.

# DOCUMENTS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DU VERT DE BENZOÏLE ET DU VERT MALACHITE (1)

## Des produits de condensation des bases aromatiques tertiaires.

Par M. OTTO FISCHER.

(Communication adressée par le laboratoire de l'Académie des sciences de Munich à la Société chimique allemande, et insérée dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, t. XII, p. 1685.)

Les études que j'ai poursuivies sur ce sujet m'ont conduit à quelques résultats pratiques que je vais communiquer brièvement ici.

### ESSENCE D'AMANDES AMÈRES ET DIMÉTHYLE-ANILINE

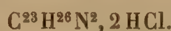
Voici, d'après de nombreuses recherches, une bonne méthode pour préparer le tétraméthylediamidotriphénylеméthane :

On mélange peu à peu, dans une capsule de porcelaine, 1 molécule d'essence d'amandes amères et 2 molécules de diméthyle-aniline, avec une petite quantité de chlorure de zinc solide égale à peu près à la quantité de diméthyle-aniline employée, et l'on remue la matière avec soin. Lorsque la première action est passée, on agite longtemps encore au bain-marie. A cette période, il se produit souvent une masse épaisse et visqueuse qui ne se modifie plus que très-lentement. Il est donc avantageux d'ajouter assez d'eau pour qu'il se produise de nouveau une bouillie homogène qui ne soit pas trop visqueuse. La solution de chlorure de zinc, fortement concentrée, condense presque aussi bien que le chlorure de zinc à l'état sec.

Quand on a continué à chauffer jusqu'à ce que l'odeur d'essence d'amandes amères ne soit plus perçue que faiblement et quand un spécimen, traité par l'alcali, ne dégage plus qu'un peu de diméthyle-aniline, on fait bouillir avec de l'eau et on introduit de la vapeur d'eau. Lorsque l'opération est bien réussie, la quantité de matières brutes non attaquées est très-faible. Pendant le refroidissement, la leucobase formée peut être séparée facilement de la solution de chlorure de zinc par décantation, et se prend aussitôt en une masse dure cristalline qui consiste en une leucobase presque chimiquement pure.

Il est facile de l'obtenir complétement pure en la faisant cristalliser. Le rendement est généralement de 90 pour 100 du rendement théorique. Je n'ai jamais observé qu'il se formât des produits secondaires en quantité quelque peu considérable. La tétraméthylediamidotriphénylеméthane distille, complétement intacte, en petites quantités.

### HYDROCHLORURE DE TÉTRAMÉTHYLEDIAMIDOTRIPHÉNYLEMÉTHANE



$C^{23}H^{26}N^2, 2\,HCl.$

On obtient ce sel en aiguilles incolores, groupées concentriquement, lorsque l'on additionne d'alcool la solution de la base dans l'acide chlorhydrique concentré et que l'on ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'il se produise un trouble ; le sel cristallise alors peu à peu. Il est excessivement soluble dans l'eau et très-hygroscopique.

*Méthyle-iodure.* — Obtenu par digestion de la leucobase avec de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique à 100-110 degrés et purifié par cristallisation dans l'eau, le méthyle-iodure se sépare de la solution aqueuse concentrée en feuillets ou en plaques ; il se sépare de la solution étendue en agrégats ronds, formés d'aiguilles groupées concentriquement. Il est facilement soluble dans l'eau.

(1) (Suite) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1879, p. 429, et mars 1880, 288.

Desséché à 100-105 degrés, il possède la composition $C^{23}H^{26}N^2, 2CH^3I$.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| I | 41.3 | 41.5 |

Chauffé dans un tube capillaire, il fond à 218-222 degrés environ; de l'iodure de méthyle se dégage et la leucobase se reforme.

Quand on chauffe la leucobase longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré à 200 degrés, dans un tube scellé, de l'iodure de méthyle se dégage en très-grande abondance. Je ne suis cependant pas encore parvenu à obtenir un produit complétement diméthylé. Toutefois, les essais ne sont pas encore terminés.

### VERT D'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

Relativement à cette matière colorante qui, depuis ces derniers temps, est de plus en plus en faveur auprès des industriels, je puis communiquer ici quelques données analytiques qui complètent les indications fournies récemment par Émile Fischer et par moi (1).

*Base colorée.* — On obtient facilement la base du vert, à l'état cristallisé, en en mélangeant les sels obtenus par oxydation de la leucobase avec de l'alcali, et en faisant cristalliser dans la ligroïne le précipité formé de fins flocons, desséchés avec soin.

La base colorée se sépare de ce dissolvant soit en aiguilles incolores, soit en agrégats arrondis, formés d'aiguilles groupées ensemble ou de feuillets brillants, irisés. Le point de fusion est situé vers 120 degrés, mais il y a déjà ramollissement vers 116 degrés.

La base possède la composition $C^{23}H^{24}N^2, H^2O$.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 79.7 | 79.4 |
| H | 7.5 | 7.7 |
| N | 8.1 | 8.2 |

La base colorante doit être considérée comme du tétraméthylediamidotriphénylecarbinol. On ne peut pas en chasser l'eau par le chauffage. Quand on arrose la base avec des acides étendus, il n'y a pas immédiatement formation de matière colorante; ce n'est qu'après un long repos ou par un faible chauffage qu'apparaissent les nuages vert bleu foncé de la matière colorante.

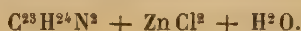
La base colorée possède, comme celle décrite par E. Fischer et par moi (*loc. cit.*), obtenue au moyen du chlorure de paranitrobenzoyle et de la diméthyle-aniline, la propriété de former des éthers, par cristallisation plusieurs fois répétée dans les alcools. A chaque nouvelle cristallisation, le point de fusion s'élève. Ces éthers se forment encore plus facilement quand on chauffe, en tubes scellés, avec des alcools à 110-120 degrés. Un éther éthylique ainsi préparé a fondu à 162 degrés et a donné les nombres suivants :

$$\text{Calculé pour } C^6H^5C \begin{cases} C^6H^4N \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \\ C^6H^4N \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

| | Trouvé. | Calculé |
|---|---|---|
| C | 80.2 | 80.2 |
| H | 8.2 | 8.02 |

*Sel double de chlorure de zinc.* — Ce sel cristallise en étroits feuillets ou aiguilles, d'un éclat magnifique, vert sombre, facilement solubles dans l'eau. Chauffé à 100 degrés, il perd 1 molécule d'eau.

Sa composition est exprimée par la formule :



$$C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O.$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. XII, p. 796, et *Moniteur scientifique,* mars, p. 297.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $H^2O$ | 3.0 pour 100. | 3.5 pour 100. |
| Cl | 14.4 — | 14.7 — |

*Sulfate.* — Ce sel cristallise soit en belles aiguilles, d'un éclat de cantharide, soit en cristaux épais de 6 à 8 millimètres et possédant de nombreuses facettes. Je dois à l'obligeance de M. Bindschedler, de Bâle, ces derniers et magnifiques cristaux qui, malheureusement, ne pouvaient être mesurés parce que les faces étaient inégales et trop peu miroitantes. Ces derniers cristaux possèdent là composition $C^{23}H^{24}N^2 + H^2SO^4$,

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| S | 7.7 | 7.5 |

tandis que les aiguilles mentionnées contiennent 1 molécule d'eau de cristallisation.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $H^2O$ | 4.3 | 4.05 |
| S | 7.0 | 7.2 |

*Méthyle-iodure.* — Obtenu par digestion de la base incolore dans une solution d'alcoo méthylique, avec un excès d'iodure de méthyle à 110 degrés, ce méthyle-iodure forme des aiguilles faiblement colorées en jaune, qui deviennent incolores par plusieurs cristallisations dans l'eau où la combinaison est plus difficilement soluble que le méthyle-iodure de la leucobase.

Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, le méthyle-iodure contenait 37.2 et 37.3 pour 100 d'iode. La formule $C^{23}H^{25}OCH^3N^2(CH^3I)^2 + 2H^2O$ en exige 37.3 pour 100.

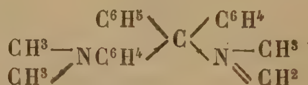
Chauffé à 100 degrés, le sel se colore légèrement en vert; un peu d'iodure de méthyle se dégage avec l'eau. A 160 degrés, la décomposition est complète et la base colorée se reforme avec un peu d'iodhydrate.

Si, dans la préparation de l'iodure de méthyle, on chauffe à 130-140 degrés environ, il se forme aussi en même temps une partie de l'iodométhylate de la leucobase.

### CONSTITUTION DU VERT D'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

La matière colorante, base du vert, doit être considérée, ainsi qu'il a été observé plus haut, comme du tétraméthylediamidotriphénylecarbinol. Cette conception s'accorde avec la constitution des bases colorantes du groupe de la rosaniline. Les sels du vert, au contraire, doivent être regardés comme différant un peu des sels de rosaniline. Comme, dans la formation du sel, il sort 1 molécule d'eau, on n'a pour ce procédé, en général, que le choix entre deux possibilités :

ou :




La première formule est, on le sait, celle que Dœbner (1) a proposée pour le vert malachite; la seconde tient compte davantage des relations avec le groupe de la rosaniline, car elle conserve la liaison, démontrée pour ce groupe, du carbone de méthane avec l'azote d'un amido-groupe, si l'on suppose, du reste, que, dans la formation du sel du vert

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1236 et 2274.

d'essence d'amandes amères, du méthylène prenant naissance, il se produit de l'azote pentatomique.

Les deux formules expliquent également bien les faits connus jusqu'à présent. C'est à l'expérience qu'il est réservé de décider définitivement en faveur de l'une ou de l'autre manière de voir. Quoi qu'il en soit, la facilité avec laquelle se dissout la liaison ---C---$CH^2$ devient évidente, si l'on admet la formule de Dœbner.

### CUMINOL ET DIMÉTHYLE-ANILINE

L'aldéhyde de l'acide cuminique se condense avec la diméthyle-aniline, condensation analogue à celle de la benzaldéhyde. Le procédé est exactement le même que celui observé dans la préparation du tétraméthylediamidotriphényleméthane.

La combinaison, que l'on peut désigner par le nom tétraméthyletriphényleméthane, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores qui fondent à 118-119 degrés.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C.................. | 83.5 | 83.8 |
| H.................. | 8.9 | 8.6 |

Cette base, provenant du cuminol, présente, dans tous ses caractères chimiques, la plus grande concordance avec la leucobase du vert d'essence amères. Par une faible oxydation avec le bioxyde de manganèse en solution acétique ou sulfurique, elle se transforme en une matière colorante vert bleu que l'on ne peut guère distinguer, par sa nuance, du vert d'essence d'amandes amères.

Parmi les autres aldéhydes de la série aromatique, je me suis encore attaqué jusqu'aujourd'hui à l'aldéhyde salicylique et à l'aldéhyde paroxybenzoïque. Ces deux oxybenzaldéhydes réagissent avec la diméthyle-aniline en formant des produits de condensation qui cristallisent bien.

Quant aux aldéhydes de la série grasse, les produits formés aux dépens du chloral et de la diméthyle-aniline sont les seuls qui aient été décrits jusqu'à présent.

J'ai fait quelques essais pour démontrer que les aldéhydes de la série grasse se condensent exactement de la même manière que les aldéhydes de la série aromatique.

### MÉTHYLAL ET DIMÉTHYLANILINE

J'ai employé, au lieu de l'aldéhyde formique qu'il est difficile de se procurer, l'éther méthylène-diméthylique (1). 1 molécule de méthylate a été mise en digestion avec 2 molécules de diméthylaniline et même quantité de chlorure de zinc, en tube scellé, pendant quelques heures, à 120 degrés. Le contenu du tube a été ensuite débarrassé de diméthyle-aniline par la vapeur d'eau, et le produit de la réaction, se solidifiant à froid, a été cristallisé dans la ligroïne ou dans l'alcool. Le corps s'est séparé en épaisses plaques ou en feuillets qui fondaient à 91 degrés. Il a, d'après l'analyse, la formule $C^{17}H^{22}N^2$. C'est probablement d'après l'équation suivante qu'il est formé :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right. + 2C^6H^5N(CH^3)^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(CH^3)^2\\C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + H^2O + \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle O$$

La base formée est identique avec le tétraméthylediamidotriphényleméthane obtenu par Hanhard (2), par Dœbner (3), par Michler et par Moro (4), selon diverses méthodes.

Le corps a présenté les réactions indiquées par ces investigateurs, de sorte que son identité avec la base obtenue par eux ne peut être l'objet d'aucun doute.

L'acétal aussi donne avec la diméthyle-aniline une base cristallisée.

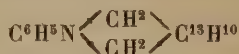
### BENZOPHÉNONECHLORURE ET DIMÉTHYLE-ANILINE

J'ai décrit, il y a quelque temps (5), un corps que j'avais obtenu au moyen du benzhy-

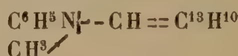
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 220.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 681.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 810.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1176.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 951.

drol et de la diméthyle-aniline, et que j'avais désigné comme étant du diméthyle-amidotriphényleméthane.

Déjà, à cette époque, j'avais été frappé de la ressemblance surprenante entre ce corps et une combinaison faiblement basique que Pauly avait obtenue au moyen du benzophénonechlorure et de la diméthyle-aniline. Pauly attribue à ce corps la composition empirique $C^{21}H^{19}N$. La formule de structure doit être, ou :



ou :



Comme le point de fusion et les propriétés de la base, ainsi que la forme cristalline et l'analyse du sel de platine du corps obtenu par Pauly, étaient identiques avec ceux de ma base provenant du benzhydrol, il m'a paru désirable de répéter l'expérience de Pauly.

Quand on chauffe faiblement du benzophénonechlorure avec de la diméthyle-aniline, il se produit une vive réaction et le mélange se colore en violet rouge. La coloration violette qui se produit alors paraît provenir d'une petite quantité de violet de méthyle. Le produit principal de la réaction est une base incolore qui cristallise en aiguilles ou en prismes minces et qui fond à 132 degrés. En comparant les propriétés de cette base avec les propriétés de celle obtenue au moyen du benzhydrol, je n'ai pu d'aucune façon constater une différence. Toutes deux fondaient exactement à la même température. Forme cristalline, solubilité, attitude en présence des agents d'oxydation, forme cristalline du sel de platine sont identiques. Bref, il est certain que les deux corps sont identiques. Cependant, comme la composition empirique de la diméthyleamidotriphénylemethane est $C^{21}H^{21}N$, et, par conséquent, diffère par 2H de celle adoptée par Pauly, j'ai répété les analyses.

J'ai obtenu des nombres concordant parfaitement avec la formule $C^{21}H^{21}N$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{21}H^{21}N$ | Calculé pour $C^{21}H^{19}N$ |
|---|---|---|---|
| | — | — | — |
| C ................ | 87.6 | 87.8 | 88.4 |
| H ................ | 7.4 | 7.3 | 6.6 |

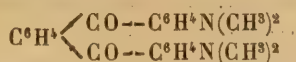
La réaction entre le benzophénone-chlorure et la diméthyle-aniline a lieu de telle sorte qu'un chlore seulement se condense; l'autre, au contraire, réagit avec l'hydrogène. Il y a là encore une réduction de chlorures compliqués. Ce genre de réduction, observé fréquemment dans ces derniers temps, est remarquable à maints égards. C'est ainsi que le triphénylemethane-chlorure donne, avec le zinc-éthyle, non du triphényle-éthyleméthane, mais du triphénylemethane (1); que le tétrachlorure de carbone donne, avec la benzine et $Al^2Cl^6$, non du tétraphénylemethane, mais du triphénylemethane (2); de même le tétrachlorure de carbone donne, avec la diméthyle-aniline, un dérivé avec diphénylemethane (3); le benzoïle-chlorure avec la diméthyle-aniline donne, avec le vert d'essence d'amandes amères, la leucobase de ce vert. J'ai constaté aussi une réduction analogue, lors de la réaction du benzotrichlorure sur la diméthyle-aniline. Dans un essai tenté pour préparer le vert malachite selon Dœbner, j'ai exécuté l'opération dans un vase fermé et j'ai obtenu, peut-être parce que j'avais chauffé trop fort, une assez grande quantité de tétraméthylediamidotriphénylemethane, avec relativement peu de matière colorante.

### PHTALÉINE DE LA DIMÉTHYLE-ANILINE

J'ai décrit sous ce nom, il y a quelques années, les sels d'une matière colorante verte

(1) *Annalen der Chemie*, 194, 259.
(2) *Annalen der Chemie*, 194, 254.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 681.

l'analyse de ces sels a conduit, pour la base, à la formule $C^{24}H^{24}N^2O^2$. J'ai attribué alors à cette base, par analogie avec les phénol-phtaléines, la formule de structure :



$$C^6H^4 \begin{cases} CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \\ CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \end{cases}$$

Bæyer a montré, il y a peu de temps (1), que les phénolphtaléines doivent être considérés comme des dérivés de triphénylemétbane. D'autre part, Émile Fischer et moi (2), nous avons observé que le chlorure de benzoyle peut réagir avec la diméthyle-aniline d'une manière analogue à ce qui se passe pour la benzaldéhyde, l'oxygène du chlorure se condensant avec 2 molécules de base, avec formation de tétraméthylediamidotriphénylemétbane et de vert d'essence d'amandes amères. Étant données ces expériences, il est très-vraisemblable que le chlorure de phtalyle réagit d'une manière analogue avec la diméthyle-aniline; que, par conséquent, la phtaléine susdite doit être rangée au nombre des dérivés de triphénylemétbane.

Une autre circonstance encore m'a forcé de réviser ma première étude sur la phtaléine. J'ai trouvé, en effet, que les sels de la phtaléine diminuaient de couleur, d'autant plus qu'ils étaient plus purs. Cependant, comme, en purifiant avec le plus grand soin, j'ai toujours obtenu des corps colorés en vert, je n'ai pas hésité à désigner les sels de la phtaléine comme étant des matières colorantes vertes. Cependant, c'est là une erreur, une nouvelle étude de ces combinaisons me l'a montré. Les sels de la phtaléine, à l'état pur, sont incolores; la base ne se dissout avec une faible couleur verte que dans l'acide acétique.

En effet, les sels que j'ai décrits précédemment retiennent avec une grande ténacité une petite quantité de matière colorante, excessivement intense, qui se produit simultanément lors de la formation de la phtaléine. Cette matière colorante, que l'analyse peut à peine déceler, communique cependant aux sels cette couleur verte intense.

Je ne suis pas parvenu non plus à obtenir des sels incolores par le procédé suivi précédemment, car la matière colorante ne pouvait pas être séparée de ces sels; par contre, j'ai réussi dernièrement à préparer en magnifiques cristaux la base que j'avais obtenue antérieurement non cristallisée. Cette base a formé, en effet, des sels incolores.

Pour la préparer, on procède de la manière suivante : 1 molécule de chlorure de phtalyle et 2 molécules de diméthyle-anilines ont additionnées peu à peu de chlorure de zinc dans une capsule de porcelaine; on a soin que la réaction ne soit pas trop violente. Si, lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc, il ne se produit plus de réaction, on fait digérer encore quelque temps au bain-marie. On fait ensuite bouillir le mélange de la réaction avec de l'eau pour éliminer la diméthyle-aniline non attaquée, et on dissout dans l'acide acétique étendu le résidu refroidi.

La solution acétique vert sombre, refroidie, est ensuite filtrée; les bases sont précipitées par un alcali. Pour purifier, on dissout dans un peu de benzine les bases desséchées avec soin, puis on ajoute un peu de ligroïne. On élimine ainsi des impuretés qui se déposent sous forme de flocons foncés. En continuant à ajouter de la ligroïne à la solution filtrée, on précipite partiellement la phtaléine. Que l'on évapore la liqueur-mère, le meilleur moyen d'obtenir la phtaléine qui s'y trouve est de laisser reposer quelque temps en un endroit frais l'huile épaisse qui reste après l'évaporation de la benzine et de la ligroine. Elle se prend alors en une bouillie de cristaux. On presse ces derniers, on les lave avec de la ligroïne, on dissout encore une fois dans la benzine et l'on additionne de ligroïne jusqu'à commencement de trouble. La phtaléine cristallise aussitôt en magnifiques rhomboèdres pointus, incolores. La phtaléine fond à 188 degrés, mais elle se ramollit auparavant.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 642.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 796.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C | 77.1 | 77.4 |
| H | 6.7 | 6.4 |
| N | 7.6 | 7.5 |

L'analyse des sels conduit donc aussi, pour la phtaléine, à la formule $C^{24}H^{24}N^2O^2$.

Si la phtaléine, comme la phénolphtaléine, dérive du triphénykeméthane, il est vraisemblable qu'on pourra la transformer en tétraméthylediamidotriphényleméthane. Je m'occupe de ces expériences.

Quant à la matière colorante qui se forme avec la phtaléine et dont la base, comme je l'ai fait observer plus haut, peut en être séparée par la ligroïne, j'ajouterai : Cette matière se forme en quantité d'autant plus grande que la température de réaction a été plus élevée. Quoi qu'il en soit, la phtaléine est toujours le produit principal de la réaction.

---

## Des matières colorantes du groupe de la rosalinine.

Par Émile Fischer et Otto Fischer.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, 12e année, n° 19, p. 2344.)

Dans notre dernière communication (1) nous avons décrit une matière colorante verte, issue du chlorure de paranitrobenzoyle et de la diméthyle-aniline; nous avons considéré cette matière comme étant le paranitrodérivé du vert d'essence d'amandes amères ou vert malachite; la manière dont elle se comporte en présence des agents de réduction paraissait expliquer la relation entre la série verte et la série violette des matières colorantes du triphényleméthane.

Traitée par la poussière de zinc et l'acide acétique, la matière verte susdite fournit une matière colorante violette qui présente la plus grande analogie avec les dérivés violets de la rosaniline et qui, comme eux, est transformée par réduction ultérieure en une leucobase. Nous avons considéré cette dernière comme une leucaniline méthylée. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude ultérieure que nous avons faite de cette combinaison. Traitée par les agents faiblement oxydants, celle-ci se transforme en une matière colorante rouge violet, de nuance intermédiaire entre celle de la rosaniline et du violet de méthyle; chauffée avec de l'iodure de méthyle, elle fournit, comme produit final, une ammonio-base identique avec la combinaison obtenue de la même manière au moyen de la paraleucaniline.

Le produit final de la méthylisation de la leucaniline ordinaire a été décrit par A. W. Hofmann et Girard comme de la leucaniline octométhylée (2), et la formule $C^{20}H^{16}(CH^3)^5.(CH^3I)^3$ a été attribuée par eux à l'iodure. Nous croyons que dans l'état actuel de nos connaissances, cette combinaison doit être considérée comme un produit neuf fois méthylé, que, par conséquent, la formule $C^{19}H^{13}(CH^3)^6.(CH^3I)^3$ appartient au dérivé correspondant de la paraleucaline.

Nous avons préparé cette dernière combinaison en chauffant de la paraleucaniline avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, selon les indications de Hofmann et Girard. Elle cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores et se comporte exactement comme l'homologue.

Du reste, les analyses de diverses préparations n'ont pas donné de nombres précis.

La teneur en iode a varié entre 47.3 et 45.5 pour 100 (trouvé : 47.3, 46.54, 46.5, 46.7, 45.5 pour 100), tandis que le calcul indique pour la formule précédente 47.7 pour 100.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 800, et *Moniteur scientifique*, mars 1880, p. 300.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 448.

Nous supposons ici que M. A. W. Hofmann dans ses recherches a toujours employé la rosaniline $C^{20}H^{19}N^3$, $H^2O$.

Ces différences proviennent, en tout cas, de la facilité de décomposition de la substance qui perd déjà, à basse température, une petite quantité d'iode, vraisemblablement à l'état d'iodure de méthyle. Quoi qu'il en soit, les nombres obtenus plaident plus en faveur de la formule avec 9 méthyles qu'en faveur de la combinaison octométhylée, laquelle exige 48.7 pour 100.

Il en est de même de l'analyse du sel double de platine que l'on obtient à l'état de précipité jaune clair, cristallin, en précipitant le chlorure par le chlorure de platine.

| | Trouvé. | Calculé pour $2\,C^{19}H^{13}\left[N(CH^3)^3Cl\right]^3 + 3\,PtCl^4$ |
|---|---|---|
| Pt.............. | 28.25 pour 100 | 28.63 pour 100 |

Par le chauffage, l'iodure perd, comme son homologue, de l'iodure de méthyle, et, en présence de l'air, se transforme partiellement en violet de méthyle.

Le produit que l'on obtient, au moyen de la leucobase du paranitro-vert d'essence d'amandes amères, en la chauffant à 100-110 degrés, avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, présente exactement les mêmes propriétés. L'analyse de la combinaison de platine a donné les nombres suivants :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Pt.............. | 28.32 pour 100 | 28.63 pour 100 |

Par le chauffage rapide dans un tube capillaire, les deux ammonio-iodures se colorent faiblement en bleu et fondent également à 185 degrés environ, avec un fort dégagement de gaz en un liquide violet bleu foncé.

En raison de ces expériences, nous considérons les deux ammonio-corps comme identiques, et nous croyons avoir prouvé ainsi que la position relative des trois groupes azotés dans la nitro-matière colorante verte est la même que dans la pararosaniline. En outre, vu les propriétés de la nitro-matière colorante et l'analogie de sa formation, il est très-vraisemblable que les deux amido-groupes se trouvent ici placés comme dans le vert malachite et qu'il n'y a pas de différence fondamentale dans la constitution des deux matières colorantes. La transformation directe de la nitro-matière colorante, par réduction modérée en un dérivé de rosaniline méthylé, à coloration violette, prouve, en outre, que la classe entière des matières colorantes dérivant du vert d'essence d'amandes amères présente une constitution analogue à celle de la rosaniline. Cette conclusion confirme ce qu'il y a d'essentiel dans l'opinion émise, par nous d'abord, sur la nature du vert d'essence d'amandes amères, opinion à laquelle nous avons donné plus tard une expression précise au moyen de la formule :

Cependant les recherches de O. Doebner (1), dont les résultats ont été depuis confirmés par nous (2), ont prouvé depuis, que le vert malachite, qui est identique, contient quatre groupes de méthyle, ce qui exige une modification de notre manière de voir.

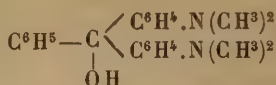
Il n'y a aucune difficulté à trouver la formule de la base incolore, libre, $C^{23}H^{24}N^2H^2O$, correspondant au vert malachite. En s'appuyant sur notre formule pour la rosaniline libre,

$$\left[(NH^2)C^6H^4\right]^3 \equiv C.OH$$

on arrive, pour la base verte, au schêma :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2274, et *Moniteur scientifique*, mars 1880, p. 291.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 798.

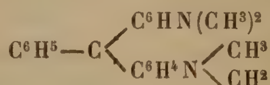


qui est une conséquence nécessaire de notre opinion sur la constitution des bases violettes libres (1), déjà exprimée récemment par O. Doebner (2) et par O. Fischer (3) et fondée analytiquement.

On a, jusqu'à présent, répondu avec moins de précision à la seconde question : de quelle manière les sels de la matière colorante, exempts d'oxygène, se produisent-ils par élimination d'eau hors d'un carbinol ainsi constitué.

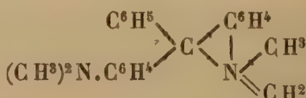
M. Doebner maintient que la formation d'anhydride se produit entre le groupe carbinol et un groupe de méthyle.

Nous avons précédemment déclaré que la formule proposée par lui (4) :



était très-invraisemblable, parce qu'elle ne tient pas compte de l'analogie du vert avec la rosaniline; nous ne pouvons maintenant que renouveler plus catégoriquement encore cette appréciation, en nous appuyant sur toutes les observations de fait.

Une seconde formule, récemment établie par O. Fischer (5) :

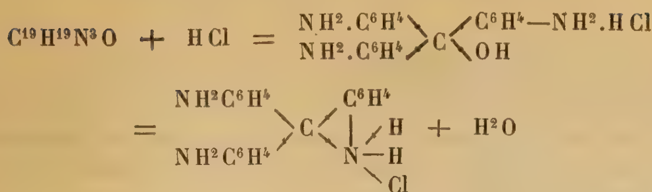


met le vert en relation étroite avec la rosaniline, parce qu'il y a là également une liaison entre le carbone du méthane et l'azote d'un amido-groupe.

Cette formule perd cependant de sa vraisemblance par l'hypothèse du groupe de méthylène lié à l'azote, aucun cas analogue n'étant connu jusqu'à présent. Nous croyons pouvoir écarter ces difficultés par une hypothèse qui devait se présenter facilement, mais qui, jusqu'à présent, n'a pas été exprimée directement sur la formation de sels chez les amido-dérivés du triphényle-carbinol, ce qui revient, en somme, à préciser notre formule de la rosaniline. Dans la rosaniline, une élimination d'eau a lieu, sous l'influence des acides, entre le carbinol et un amido-groupe, ainsi que nous l'avons exprimé par le schéma :

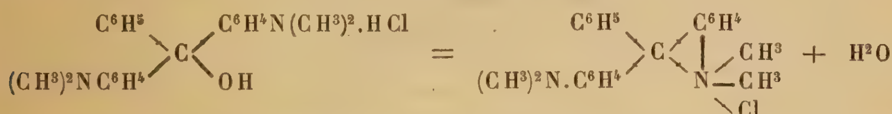
Cette formule cependant n'est valable, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que pour les sels de la rosaniline. A l'état libre, ce groupe atomique n'est pas stable, mais il se convertit de nouveau, par absorption d'eau, en triamidotriphényle-carbinol. L'acide prend donc apparemment une part directe à la formation d'anhydride; son action s'explique de la manière la plus simple par l'hypothèse selon laquelle il se dépose sur l'amido-groupe, qui entre en liaison avec le carbone du méthane. La formation de la fuchsine, au moyen de la base de rosaniline, s'accomplirait donc, d'après cette conception, en deux phases. Par dépôt d'acide chlorhydrique sur un amido-groupe, il se forme d'abord un sel du triamidotriphényle-carbinol; toutefois ce sel se décompose aussitôt, car il y a formation d'anhydride entre le groupe du carbinol et l'ammonio-groupe. Le schêma suivant rend compte du processus :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 194, 294.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1468.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, t. XII, p. 1686.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1240 et tome XII, p. 1468.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1688.




Pendant la décomposition du sel par les alcalis, la liaison du carbone et de l'azote serait rompue par absorption d'eau, et le triamidotriphényle-carbinol se reformerait en même temps qu'aurait lieu la séparation de l'acide chlorhydrique.

Si l'on transporte cette conception au vert d'essence d'amandes amères, on obtient pour la formation du chlorure provenant de la base libre, le schéma :

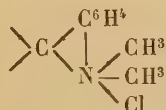



On peut ici prouver directement que, dans la formation de matière colorante, aux dépens des amido-dérivés du triphényle-carbinol, deux processus se produisent, en effet, successivement.

La base du vert d'essence d'amandes amères se dissout dans les acides étendus, à froid, en formant une solution presque incolore ; et ce n'est que lorsqu'on chauffe ou que l'on conserve longtemps ces solutions qu'a lieu la formation des sels verts. On observe ce phénomène d'une manière encore plus remarquable sur le paranitrodérivé. Si l'on verse, avec précaution, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique dans la solution alcoolique, froide, étendue de ce paranitrodérivé, cette solution reste presque incolore et ne colore pas les fibres. Si l'on chauffe, la coloration intense des sels verts apparaît, au contraire, bientôt, et la solution possède alors des propriétés tinctoriales énergiques.

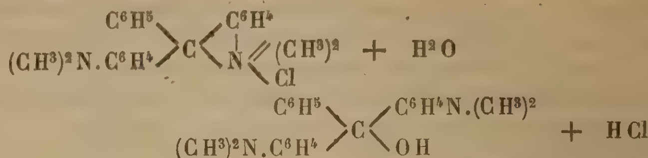
Il n'y a qu'un point sur lequel la formule précédente ne paraît pas correspondre à la manière dont se comporte réellement la base du vert.

Si l'on donne au groupe atomique, que nous considérons comme celui qui forme la couleur, la formule

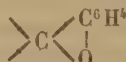



le chlorure appartient à la classe des corps connus sous le nôm d'ammonio-combinaisons quaternaires, avec lesquelles la matière colorante ne présente pas, en réalité, la moindre analogie. Les chlorures d'ammonium quaternaires se distinguent, on le sait, des sels ammoniacaux et des amines-bases, en dépit de la constitution analogue, admise aujourd'hui, par leur stabilité en présence des alcalis. Le chlore est d'abord éliminé par l'oxyde d'argent, et il se produit alors les hydroxyles qui ne sont pas stables chez les amines-bases ; en général, ils se dissolvent facilement dans l'eau. Toutes ces propriétés manquent complétement au vert d'essence d'amandes amères. De la solution du chlorure, la base libre est déjà précipitée par l'ammoniaque à froid, car, à l'instar de la rosaniline, cette base est presque insoluble dans l'eau. Cette différence dans la façon dont se comporte la matière colorante s'explique également, sans effort, si l'on admet l'hypothèse précédente, par la nature spéciale du résidu de triphényle-carbinol, combiné avec l'azote. Ce résidu n'est pas un radical alcoolique ordinaire; mais il présente plutôt, nous avons déjà insisté sur ce point précédemment, à diverses occasions, le caractère d'un radical d'acide. La liaison avec l'azote est rompue avec la plus grande facilité par addition d'eau, ainsi que le prouve l'attitude des sels de rosaniline en présence des alcalis et notamment de l'acide nitreux. La nature acide du résidu de carbinol provoque

aussi, dans le chlorure de la base du vert, l'instabilité du groupe d'ammonium. Le chlore est séparé avec la plus grande facilité par les alcalis ; cependant l'hydroxyde correspondant ne se produit pas, mais en même temps le groupe du carbinol est régénéré par la rupture de la liaison de l'azote et du carbone, et le groupe de l'ammonium est retransformé en un amine-groupe tertiaire. Le dédoublement du chlorure par les alcalis n'est que le processus inverse de la formation du sel au moyen de la base libre. Ce dédoublement se produit selon le schêma :

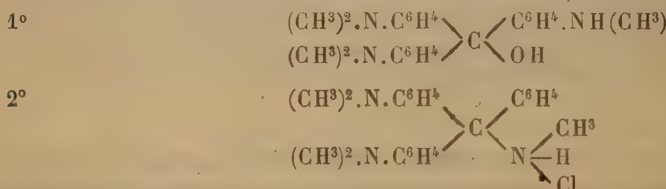


L'avantage de cette manière de voir, c'est qu'elle fait nettement ressortir l'analogie du vert d'essence d'amandes amères et de la rosaniline, relativement au groupe chromogène, effectivement présent. Ce qui caractérise cette conception, c'est l'hypothèse de l'azote pentatomique et de la liaison de l'azote et du carbone dans le groupe atomique chromogène. Dès que ces deux conditions ne sont pas remplies, la couleur disparaît. Toutes les bases de cette classe, préparées jusqu'à présent à l'état de pureté et contenant le groupe carbinol régénéré, sont, on le sait, incolores. Elles se distinguent par là essentiellement de l'acide rosolique, qui, quant au reste, s'en rapproche beaucoup, mais qui est coloré ; dans l'acide rosolique, le groupe chromogène, oxygénifère,



ne prend pas part à la formation du sel, et c'est peut-être pour cela que ce groupe n'est modifié ni par les alcalis, ni par les acides dans les conditions ordinaires.

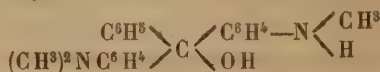
Si l'on applique aussi cette conception de la fuchsine aux autres dérivés de la rosaniline, on obtient, pour le violet de méthyle et pour son chlorure qui, d'après les analyses de A. W. Hofmann et d'après nos expériences (1) sur sa leucocombinaison, contient vraisemblablement cinq groupes de méthyle, les deux formules :



En conséquence une seconde matière colorante, plus riche en méthyle, devrait, par ses propriétés, se rapprocher du corps susdit ; elle correspondrait au vert d'essence d'amandes amères.

Cette combinaison, on peut le prévoir, s'obtiendra par oxydation modérée du corps connu sous le non d'hexaméthyle-leucaniline (2) qui, par une oxydation énergique, fournit du violet de méthyle, avec séparation d'un groupe de méthyle.

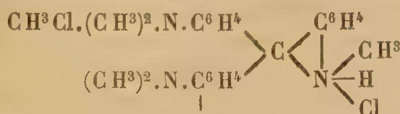
On obtiendra peut-être par un procédé analogue, au moyen d'agents d'oxydation plus énergiques, à l'aide du trétraméthyle-diamidotriphénylemethane, une base verte ne contenant que trois groupes de méthyle et ayant la formule :



(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 800.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2095.

que nous avons précédemment attribuée par erreur au vert d'essence d'amandes amères. Nous nous occupons déjà d'expériences de ce genre.

Ce que l'on appelle le vert de méthyle est un peu différent des matières colorantes dont il vient d'être question. Le chlorure de ce vert contient, d'après les analyses de A. W. Hofmann (1), un chlorure de méthyle en plus que le sel violet correspondant. Cette seconde molécule de chlorure de méthyle se dépose très-vraisemblablement sur l'un des deux amido-groupes tertiaires du sel violet, comme le fait voir la formule :



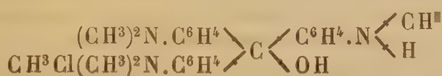
D'après cette manière de voir, le vert de méthyle contiendrait encore, à côté du groupe chromogène, inaltéré, du violet, un ammonio-groupe quaternaire, ordinaire, hypothèse concordant parfaitement avec toutes les indications de Hofmann et Girard (2) sur ce que l'on appelle le vert d'iode et avec nos propres observations.

Si l'on mélange de potasse ou d'ammoniaque étendue une solution aqueuse du chlorure de vert de méthyle pur, la couleur verte disparaît immédiatement et se transforme en un rouge brunâtre. Si la matière colorante est exempte de violet, la solution reste complétement claire, tandis que, dans les mêmes circonstances, la rosaniline, le violet et le vert d'essence d'amandes amères sont précipités immédiatement.

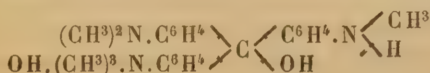
Par addition d'alcali concentré, il se sépare, au contraire, ainsi que Hofmann et Girard l'indiquent aussi pour l'iodure, une masse résineuse, brunâtre, facilement soluble dans l'eau pure, ne teignant pas la fibre et régénérant, avec l'acide chlorhydrique, le chlorure primitif du vert. Cette masse résineuse n'est aucunement la masse libre, mais elle se compose en grande partie d'un chlorure.

Même lorsqu'on dissout à plusieurs reprises dans l'eau et qu'on précipite par la lessive de soude concentrée, exempte de chlore, le produit séparé présente encore une grande teneur en chlore. On peut très-facilement, au contraire, éliminer l'halogène par l'oxyde d'argent.

On obtient ainsi la base, exempte de chlore, du vert de méthyle. Ce qui la distingue de la rosaniline et du violet, c'est qu'elle est aussi *très-facilement soluble* dans l'eau et qu'elle n'en est précipitée que par de l'alcali très-concentré, sous forme de masse incolore, résineuse. L'acide chlorhydrique régénère le chlorure primitif. On observe alors le même phénomène surprenant que dans la formation du sel du vert d'essence d'amandes amères; la solution aqueuse étendue de la base reste presque incolore à froid, lorsqu'on ajoute avec précaution de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique; mais, quand on chauffe, elle prend subitement la couleur intense du vert de méthyle. Cette curieuse propriété du chlorure de vert de méthyle explique d'une manière simple la formule précédente. Sous l'influence de l'alcali, le chlore du groupe chromogène, de même que pour le violet, est d'abord séparé à l'état d'acide chlorhydrique et le groupe de carbinol est régénéré, tandis que l'ammonio-groupe quaternaire reste inaltéré. Il se produit alors le chloro-méthylate non coloré de la base violette libre. Ce corps a la formule :



L'alcali concentré le sépare de la solution aqueuse. Lorsqu'on traite cette combinaison par l'oxyde d'argent, le dernier chlore est remplacé, comme on le sait, par de l'hydroxyle, et il se produit la base libre du vert de méthyle :



(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 363.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 442 et suivantes.

Ce dernier processus a lieu aussi, d'après les observations de Hofmann et Girard, quand on traite l'iodure avec continuité par la lessive de soude concentrée. Les propriétés de ces corps, malheureusement, ne sont pas telles que l'on ait pu contrôler analytiquement les conclusions théoriques.

La manière dont le vert de méthyle se comporte en présence des agents réducteurs n'est pas moins caractéristique. La solution aqueuse du chlorure est rapidement décolorée par la poudre de zinc et l'acide acétique ; elle abandonne alors, par addition d'alcali concentré, un produit résineux incolore qui se dissout sans coloration dans l'eau et dans les acides étendus. Traité par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu, ce produit fournit de nouveau du vert de méthyle. L'action des agents réducteurs se borne apparemment, comme celle des alcalis, à la modification du groupe chromogène, tandis que le groupe quaternaire d'ammonium reste intact.

---

D'après les considérations précédentes, la constitution du groupe chromogène est essentiellement la même dans tous les dérivés basiques du triphénylecarbinol. On ne tient aucun compte, à cet égard, de la teneur plus ou moins considérable en méthyle.

On est donc ainsi conduit à se demander quelle différence de constitution produit la différence surprenante de la couleur du violet de méthyle et du vert de méthyle.

La réduction du vert de paranitro-essence d'amandes amères paraît nous fournir aussi des éclaircissements sur ce point. La couleur du nitro-corps n'est pas essentiellement différente de celle du vert d'essence d'amandes amères, elle n'est qu'un peu plus vive et caractérisée par une nuance jaune. Le nitro-groupe n'a donc pas d'influence particulière sur la nuance. Mais, dès que ce nitro-groupe est remplacé par l'amido-groupe, la couleur vire du vert au violet-rouge. On ne peut donc pas douter que les deux amido-groupes méthylés du vert d'essence d'amandes amères ne soient les véhicules de la couleur verte, mais que cependant ces deux amido-groupes, en combinaison avec le troisième amido-groupe qui se trouve dans la position para, produisent une nuance rouge. Que ce troisième amido-groupe soit éliminé ou que son influence sur la formation de la couleur soit supprimée, le vert des deux autres amido-groupes devra apparaître.

C'est ce qui nous semble être produit, pour le vert de méthyle, par la transformation du troisième amido-groupe en un ammonio-groupe quaternaire. Ce dernier, de même que le nitro-groupe, serait sans influence sur la couleur et ne ferait que déterminer la plus grande solubilité de la matière colorante dans l'eau.

Le dernier méthylo-dérivé violet de la rosaniline, le corps connu sous le nom de *tri-iodo-méthylate de triméthyle-rosaniline*, décrit d'abord par Hofmann et Girard (1), puis étudié avec plus de soin par Hofmann (2), offre plus de difficulté aux spéculations théoriques. Ce corps contient un iodure de méthyle de plus que l'iodure de vert de méthyle, et l'on pourrait penser qu'il s'est produit simplement par dépôt d'un iodure de méthyle sur le dernier amido-groupe tertiaire du vert. Les propriétés de la matière colorante sont loin cependant de s'accorder avec cette hypothèse. Cette matière, au contraire du vert, est insoluble dans l'eau. Chauffée, elle perd de l'iodure de méthyle ; elle ne fournit pas de vert, mais elle donne directement du violet de méthyle. Cette transformation a lieu encore plus facilement, lorsqu'on fait réagir l'acide picrique sur le sel dissous dans l'alcool ; il se produit alors exclusivement, selon Hofmann, le picrate du violet de méthyle ordinaire.

Cette séparation de deux méthyles se produit enfin lors de la réduction de la matière colorante, tant par le sulfure d'ammonium (A.-W. Hofmann) que, d'après nos expériences aussi, par la poudre de zinc et l'acide acétique.

Toutes ces propriétés distinguent totalement la matière colorante du vert de méthyle avec lequel elle n'a aucun rapport étroit. Elle nous paraît plutôt être un produit d'addition particulier de violet de méthyle et de deux iodures de méthyle, dans lequel, peut-être, le groupe chromogène fixe l'iodure de méthyle de la même manière que les iodures des ammonio-bases quaternaires ordinaires (1) absorbent 4 atomes d'iode.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 446.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 364.
(3) Weltzien. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 33.

**Méthode pour précipiter le manganèse entièrement à l'état de bioxyde et application de cette méthode au dosage volumétrique du manganèse.**

Par JOHN PATTINSON, F. C. S., Newcastle-on-Tyne.

(*Journal of the Chemical Society*, numéro de juin 1879.)

Divers chimistes ont, de temps en temps, suggéré des méthodes pour doser le manganèse volumétriquement; mais aucune n'est devenue jusqu'à présent d'un usage général, bien que, dans les laboratoires de métallurgie, on ait souvent éprouvé le besoin d'une méthode de dosage rapide, depuis que les alliages de manganèse sont si largement employés dans la fabrication de l'acier. Ces méthodes proposées consistaient, pour la plupart, à obtenir le manganèse dans un état connu et défini d'oxydation, et, après avoir déterminé la quantité d'oxygène dans l'oxyde, au-dessus et au-dessous de ce qui se trouve à l'état de monoxyde, à calculer, d'après ce résultat, la quantité de manganèse. Quelques-unes de ces méthodes ont échoué, parce que, dans la pratique, on les a trouvées plus fatigantes que les méthodes gravimétriques qu'elles étaient destinées à remplacer; mais, si la plupart ont échoué, cela tient, je n'en doute pas, à la difficulté ou à l'impossibilité d'obtenir tout le manganèse dans l'état d'oxydation défini et uniforme qui est nécessaire.

M. Pereño a décrit (1) une méthode pour déterminer le manganèse dans les minerais : on calcine une quantité pesée du minerai, pour transformer tout le manganèse en oxyde manganoso-manganique ($Mn^3O^4$), puis on détermine, par la méthode de Bunsen, la quantité de chlore qui se produit quand on chauffe l'oxyde avec de l'acide chlorhydrique. Cette méthode, entre mes mains, avec les plus grands soins, a donné des résultats très-irréguliers : un minerai contenant 20 pour 100 de manganèse accuse des quantités variant de 17 à 25 pour 100 de manganèse. Ces variations proviennent de l'irrégularité d'oxydation du minerai pendant la calcination, et je considère que la méthode est, de ce chef, absolument indigne de confiance.

La méthode de Lensen, telle qu'elle a été décrite dans les dernières éditions de la *Quantitative Analysis* de Fresenius, m'a aussi donné des résultats irréguliers; dans un cas, 81 pour 100 seulement du manganèse ont été précipités à l'état de bioxyde. Cette méthode consiste à ajouter la solution de manganèse mélangée d'un sel ferrique à une solution alcaline bouillante de ferricyanure de potassium et à déterminer la quantité du bioxyde formé.

MM. Wright et Luff (2) ont récemment montré que certaines méthodes ordinairement prescrites pour produire le bioxyde de manganèse hydraté, ne forment pas cet oxyde seul, mais un mélange de bioxyde avec des oxydes inférieurs de manganèse; ainsi, ils ont trouvé que le précipité formé par addition de soude caustique à une solution de chlorure de manganèse pur et digestion ultérieure, pendant quarante-huit heures, dans un excès de brome, consistait en oxydes dans lesquels 82.46 pour 100 de manganèse existaient à l'état de bioxyde et 17.54 pour 100 à l'état de monoxyde, ou en oxydes égaux à ceux-ci; ils ont trouvé également que le précipité formé par ébullition d'une solution de permanganate de potassium avec de l'acide nitrique dilué consistait en oxydes dans lesquels 85.64 pour 100 du manganèse se trouvaient à l'état de bioxyde et 14.36 pour 100 à l'état de monoxyde.

J'ai essayé avec soin d'autres méthodes recommandées ordinairement pour obtenir du

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XI, p. 571-574.

(2) *Report on Researches on some points in Chemical Dynamics* (*Journal of the chemical Society*, t. XXXIII, p. 513.

bioxyde de manganèse au moyen d'une solution de monoxyde. Quand on ajoute un excès d'une solution d'hypochlorite de calcium (chlorure de chaux) à une solution de chlorure manganeux pur et que l'on chauffe, tout le manganèse est précipité; il ne se trouve pas, cependant, tout entier à l'état de bioxyde, mais il forme un mélange de ce dernier avec des oxydes inférieurs. Dans un cas, le précipité ainsi formé contenait 97.5 pour 100 de son manganèse à l'état de bioxyde, et dans un autre 98.5 pour 100.

J'ai aussi essayé fréquemment les méthodes de Kaemmerer et de Waage pour précipiter le manganèse d'une solution acétique, au moyen du brome, du chlore et de l'hypochlorite de calcium ou de sodium, mais je n'ai jamais pu obtenir plus de 95 ou 99 pour 100 du manganèse à l'état de bioxyde.

J'ai aussi essayé de nombreuses modifications de ces méthodes et de méthodes différentes, mais aucune d'elles n'a précipité le manganèse complétement à l'état d'oxydation voulu.

Pour rechercher les quantités de bioxyde que contenaient les précipités d'oxydes hydratés de manganèse obtenus par ces méthodes, je mettais ces précipités dans une solution, mesurée avec soin, de sulfate ferreux contenant un excès d'acide sulfurique, et je déterminais ensuite, au moyen d'une solution normale de bichromate de potassium, la quantité de sulfate ferreux restant inoxydé.

Les expériences citées ci-dessus ont été faites avec des portions pesées d'oxyde mangano-manganique pur ($Mn^3O^4$), préparé avec soin au moyen de cristaux très-purs de sulfate manganeux de la manière suivante. Le manganèse dans une solution du sulfate manganeux était précipité par le sulfure d'ammonium; on lavait le précipité pour le débarrasser d'une légère trace de chaux qu'il contenait, on le redissolvait dans l'acide chlorhydrique et on le précipitait à l'état de carbonate manganeux par le carbonate d'ammonium. Après avoir lavé le précipité jusqu'à ce qu'il fût exempt de chlorures, on le chauffait à une haute température dans un fourneau à moufle, jusqu'à ce qu'il eût cessé de changer de poids. On essayait avec soin la pureté de $Mn^3O^4$, en le précipitant par le brome, et aussi en en déterminant l'excès d'oxygène sur l'oxygène de Mn O.

Après de nombreuses expériences, j'ai trouvé, à la fin, que tout le manganèse, dans une solution de chlorure manganeux, peut invariablement être précipité à l'état de bioxyde, *si la solution contient aussi une certaine quantité de chlorure ferrique;* il faut ajouter un excès suffisant de solution d'hypochlorite de calcium ou d'eau de brome, chauffer la solution entre 140 et 160° Fahrenheit (60-70 degrés) et bien agiter le mélange.

Lorsque le sel ferrique est absent et que les autres conditions sont observées, c'est-à-dire quand on ajoute un excès d'une solution d'hypochlorite de calcium ou d'eau de brome à une solution de chlorure manganeux pur, puis que l'on chauffe à 150° Fahrenheit environ, que l'on ajoute un excès de carbonate de calcium et que l'on agite, le précipité contient invariablement une certaine proportion d'oxydes de manganèse inférieurs; la quantité de manganèse précipité à l'état de bioxyde varie de 98.20 à 99.27 pour 100 de la quantité de manganèse présent dans la solution.

Il est difficile de comprendre pourquoi l'oxyde ferrique produit cet effet sur la condition du manganèse précipité dans les circonstances décrites. Probablement, en l'absence du fer, une portion de manganèse est précipitée en un état inférieur d'oxydation à l'état de manganite de manganèse; mais quand l'oxyde ferrique est présent, il prend la place du manganèse basique.

Il est nécessaire aussi de chauffer pour obtenir tout le manganèse à l'état de bioxyde, car si la précipitation est faite par l'hypochlorite de calcium et le carbonate de calcium, en présence de beaucoup de chlorure ferrique, *à froid*, le précipité ne contient alors que de 98 à 99 pour 100 de son manganèse à l'état de bioxyde.

J'ai aussi expérimenté avec soin pour déterminer la quantité de chlorure ferrique nécessaire pour que tout le manganèse soit précipité à l'état voulu de bioxyde. D'après mes recherches, s'il y a dans la solution moitié autant de fer que de manganèse, cela est suffisant. Dans la pratique, cependant, je préfère avoir environ quantités égales de chaque métal en solution. Un grand excès de fer n'est pas un désavantage.

J'ai trouvé par de nombreuses expériences que, lorsque des quantités égales de manganèse et de fer sont présentes, tout le manganèse est précipité à l'état de bioxyde; car les résultats que j'ai obtenus ont indiqué presque invariablement que 99.95 ou 100.12 pour 100 du manganèse sont précipités sous cette forme quand on opère sur des portions de 3-6 grains d'oxyde manganoso-manganique pur.

Pour reconnaître si l'alumine avait le même effet que le fer sur le caractère du précipité, j'ai ajouté une solution d'alun à un poids connu de manganèse, et j'ai traité de la manière qui a été décrite plus haut. 98.6 pour 100 du manganèse seulement ont été précipités à l'état de bioxyde. Le chlorure de baryum a été aussi essayé de la même manière, mais, dans ce cas, il ne s'est précipité que 99.18 pour 100 du manganèse à l'état de bioxyde.

Par conséquent, ni les sels d'aluminium, ni les sels de barium ne produisent le même effet que le chlorure ferrique.

Je vais décrire maintenant la manière dont j'use de la réaction mentionnée plus haut, pour le dosage du manganèse; le meilleur procédé sera de donner les détails de ma méthode dans son application à l'essai des minerais de fer manganésifères, du spiegeleisen, du ferro-manganèse, de l'acier, etc., au point de vue du manganèse.

J'indique ci-dessous les solutions spéciales et autres réactifs spéciaux exigés dans le procédé. Tous sont d'un usage ordinaire dans les laboratoires de métallurgie, ou peuvent être obtenus facilement. Ce sont :

1° *Solution d'hypochlorite de calcium.* — Pour préparer la solution dont je fais usage, je diffuse dans 10,000 grains d'eau 150 grains de chlorure de chaux contenant environ 35 pour 100 de chlore disponible. La solution claire est séparée de la partie insoluble par décantation et mise en flacon pour l'usage.

2° *Carbonate de calcium.* — Il est désirable que ce soit une poudre légèrement granulaire, de sorte qu'elle puisse se diffuser aisément à travers la solution, sans former de grumeaux se précipitant au fond du gobelet dans lequel on opère la précipitation. On peut souvent se procurer ce genre de carbonate de calcium chez les marchands de réactifs; mais il peut se former, lorsque des solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium sont mélangées à une température de 180° Fahrenheit environ, le chlorure de calcium étant maintenu en léger excès, puis qu'on lave bien le précipité et que l'on dessèche.

3° *Solution de sulfate ferreux dans un excès d'acide sulfurique.* — La solution que j'emploie contient environ 10 grains de fer dans 1000 grains de solution, et on la prépare en dissolvant des cristaux de sulfate ferreux dans un mélange d'une partie d'acide sulfurique monohydraté et de 3 parties d'eau. 530 grains de cristaux dans 10,000 grains de l'acide dilué donnent une solution contenant environ 10 grains de fer par 1000 grains.

4° *Solution normale de bichromate de potassium.* — La solution dont je fais usage est faite de telle sorte que 1000 grains de cette solution sont égaux à 10 grains de fer; c'est la solution dont je me sers pour doser le fer dans les minerais de fer, etc. Elle doit être préparée avec soin de manière à être bien normale.

### MINERAIS DE FER MANGANIFÈRES

Ces minerais contiennent ordinairement de 15 à 25 pour 100 de manganèse et au moins 20 pour 100 de fer; ils contiennent donc ordinairement une quantité de fer suffisante pour la précipitation du bioxyde. 10 grains du minerai, desséchés à 212° Fahrenheit, sont placés dans un gobelet de 20 onces environ de capacité, et dissous, à l'aide de la chaleur, dans 100 grains fluides environ d'acide chlorhydrique ayant pour densité à peu près 1.80. Après dissolution complète, on lave le couvercle et les côtés du gobelet au moyen d'un jet d'eau froide, puis on ajoute du carbonate de calcium, jusqu'à ce que la solution prenne une couleur légèrement rougeâtre montrant que l'acide libre est neutralisé. On verse maintenant 6 ou 7 gouttes d'acide chlorhydrique pour acidifier légèrement la solution, car j'ai observé qu'après cette addition le précipité se trouve dans les

meilleures conditions pour être filtré et lavé. On ajoute ensuite environ 1000 grains de la solution de chlorure de chaux, puis on y verse de l'eau bouillante, jusqu'à ce que la solution soit chauffée à 140-160° Fahrenheit environ.

On peut, en appliquant la main, déterminer avec une certitude suffisante le point où la température convenable a été atteinte. On ajoute encore 25 grains de carbonate de calcium (qui, si cela est plus convenable, peuvent être mesurés), et l'on remue bien la solution jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique cesse. Le précipité brun foncé formé d'oxydes de manganèse et de fer se dépose promptement, laissant généralement un liquide surnageant incolore; mais si le chlorure de chaux a été en grand excès, le liquide qui surnage a parfois une couleur œillet, provenant de la formation d'acide permanganique. Quand il en est ainsi, on ajoute quelques gouttes d'alcool jusqu'à ce que la couleur œillet soit détruite. Si l'on a employé assez de chlorure de chaux, la solution a l'odeur du chlore; s'il y a excès, on peut le reconnaître au moyen d'une bande de papier amidonné ioduré.

Au lieu de la solution de chlorure de chaux, on peut prendre 500 grains environ d'eau de brome saturée. Dans ce cas, il est inutile d'ajouter de l'acide, après avoir neutralisé la solution par le carbonate de calcium, car il se forme assez d'acide dans la réaction. Il faut avoir soin qu'il y ait assez de carbonate de calcium pour neutraliser tout l'acide libre à la fin de la précipitation.

Le précipité est recueilli sur un double filtre de capacité suffisante et lavé à l'eau froide ou à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de trace de chlore ou de brome, quand on les essaie avec soin par le papier amidonné ioduré. Le lavage s'opère facilement et prend rarement plus d'un quart d'heure.

On mesure avec soin 1000 grains de la solution de sulfate ferreux acidifiée; on les verse, à l'aide d'une pipette, dans le gobelet où la précipitation a été faite et qui contient ordinairement une petite quantité de bioxyde adhérent; puis on retire de l'entonnoir le filtre avec son contenu pour le placer dans la solution de fer.

Le précipité se dissout très-facilement, même dans la solution froide, le bioxyde de manganèse transformant son équivalent de sulfate en sulfate ferrique. On ajoute une quantité suffisante d'eau froide, et l'on détermine la quantité de sulfate ferreux qui reste en solution, en ajoutant à l'aide d'une burette la solution normale de bichromate de potassium, exactement comme dans l'essai d'un minerai de fer.

Pour déterminer la quantité exacte de sulfate ferreux existant dans les 1000 grains de la solution de ce sel, on mesure 1000 autres grains que l'on verse à l'aide de la pipette, et, après avoir ajouté à cette solution un filtre de la dimension de ceux qu'on emploie pour recueillir et laver le précipité, on la titre par la solution de bichromate de potassium. Le papier filtrant a parfois une action légèrement réductrice, qui en contrarie l'influence. Il est cependant très-facile de se procurer du papier à filtre, qui n'ait pas d'influence réductrice sur la solution; mais il est préférable de titrer après avoir ajouté un filtre à la solution, comme je l'ai indiqué.

Supposons que les 1000 grains de solution de sulfate ferreux employés pour titrer aient exigé 101°.1 de solution de bichromate (j'emploie une burette divisée en 150 degrés, correspondant chacun à 10 grains; c'est-à-dire une burette contenant en tout 1500 grains); supposons également que les 1000 grains, auxquels a été ajouté le précipité de manganèse obtenu dans l'essai d'un minerai, aient exigé 57 degrés de la solution de bichromate, le pourcentage de manganèse dans le minerai se calcule comme suit : 101.1 — 57 = 44°.1 de solution de bichromate, qui sont égaux à 4grains.41 de fer, représentant la quantité de fer convertie de l'état de sulfate ferreux à celui de sulfate ferrique par le bioxyde de manganèse qu'ont donné 10 grains du minerai. En multipliant par 0.491 la quantité de fer ainsi peroxydée, on trouve la quantité totale de manganèse contenue dans le minerai. Dans le cas actuel, 4.41 × 0.491 = 2grains.165 de manganèse dans les 10 grains de minerai, soit 21.65 pour 100.

Si le minerai à essayer était assez riche en manganèse pour contenir moins de fer que la moitié de son manganèse, il serait nécessaire d'ajouter une quantité suffisante de chlo-

rure ferrique exempt de manganèse. J'ai déjà dit que je préfère avoir environ parties égales de manganèse et de fer en solution, lorsque je fais la précipitation. Pour préparer le perchlorure de fer que j'emploie pour cet usage et qui a été employé dans les expériences mentionnées ci-dessus et faites avec $Mn^3O^4$ pur, je précipite l'oxyde de fer d'un sel ferrique une fois ou deux par le carbonate de calcium, et je lave de manière à éliminer la petite quantité de manganèse que contiennent même les fils de fer les plus purs. L'oxyde ferrique est alors dissous dans l'acide chlorhydrique et amené à un volume connu.

Pour les doses de solution de chlorure de chaux et les doses d'autres réactifs mentionnées ci-dessus, il sera nécessaire d'opérer sur une quantité de l'échantillon telle qu'elle ne contienne pas plus de $2^{grains}.5$ de manganèse environ. Si l'on prend de plus grandes quantités, il sera nécessaire d'augmenter proportionnellement les doses de réactifs. Mais il est inutile d'opérer sur une quantité plus grande que celle que j'ai indiquée, car on voit qu'avec elle, il n'est pas difficile d'obtenir des résultats qui concordent à 1 dixième de 1 pour 100 près; en outre, le volume du précipité provenant d'une telle quantité et les quantités des solutions exigées se prêtent aux manipulations.

On peut, si l'on préfère, dissoudre une plus grande quantité du minerai, soit 50 ou 100 grains, donner à la solution un volume connu, dans un flacon jaugé, et prendre des portions mesurées de cette solution.

Il est nécessaire de titrer les solutions de sulfate ferreux environ une fois par jour, car ce sulfate s'oxyde lentement par exposition à l'air.

### SPIEGELEISEN

Cet alliage contient ordinairement de 10 à 25 pour 100 de manganèse et naturellement une quantité de fer suffisante pour la précipitation du manganèse à l'état de bioxyde. On prend 10 grains pour l'analyse. Cette quantité est dissoute dans 120 grains environ d'acide chlorhydrique à l'aide de la chaleur. On ajoute alors environ 50 grains d'acide nitrique, pour transformer le chlorure ferreux en chlorure ferrique. Après avoir lavé le couvercle et les côtés du gobelet avec de l'eau froide, on neutralise l'excès d'acide par addition de carbonate de calcium, jusqu'à ce que la solution ait une couleur rougeâtre. On ajoute 1000 grains de la solution de chlorure de chaux ou environ 500 grains d'eau de brome, sans addition préalable d'acide chlorhydrique comme dans le cas des minerais. On verse de l'eau chaude pour chauffer la solution à 140-160° Fahrenheit, puis 25 grains environ de carbonate de calcium et on remue bien la solution. Le reste de l'opération est conduit selon la description que j'ai donnée précédemment.

### FERRO-MANGANÈSE

On peut prendre pour l'analyse quantitative de cet alliage une quantité qui contient de 2 à 4 grains de manganèse. La solution est faite comme dans le cas du spiegeleisen. Si l'alliage contient moins de fer que de manganèse, on ajoute du chlorure ferrique de manière à rendre à peu près égales les quantités des deux métaux en solution (1). La quantité de solution de chlorure de chaux à ajouter dépend de la quantité de manganèse en solution; il faut avoir soin d'ajouter environ 400 grains de la solution de chlorure de chaux de la concentration indiquée plus haut, pour chaque grain de manganèse présent.

---

(1) Après avoir écrit ce qui précède, j'ai appris que F. Kessler recommande l'usage du chlorure de zinc pour empêcher la formation d'oxydes inférieurs au bioxyde, lorsque le manganèse est précipité de ses solutions (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1879, p. 1-14). La méthode par laquelle il propose d'utiliser cette réaction est, à mon sens, trop incommode et trop compliquée pour l'usage ordinaire; mais j'ai essayé l'emploi du chlorure de zinc, au lieu du chlorure ferrique, dans ma méthode de précipitation et d'analyse; je trouve que le chlorure de zinc se comporte également bien, et qu'il suffit d'avoir à peu près autant de zinc que de manganèse présent en solution. Par conséquent, dans les cas où il n'y a pas déjà une quantité suffisante de fer, on peut substituer une addition de chlorure de zinc à l'addition du chlorure ferrique recommandée plus haut.

On peut, comme dans le cas des minerais, au lieu de peser séparément les quantités exigées pour chaque essai, dissoudre et peroxyder une plus grande quantité, et après avoir donné à la solution un volume connu, dans un flacon jaugé, mesurer les quantités nécessaires pour l'essai.

ACIER

50 grains d'acier sont dissous, à l'aide de la chaleur, dans 350 grains environ d'acide chlorhydrique ayant à peu près la densité 1.180. Le chlorure ferreux ainsi formé est converti en chlorure ferrique par l'addition de 90 grains environ d'acide nitrique ayant à peu près la densité 1.400.

La solution est faite dans un gobelet de 35 onces de capacité, ou approximativement. On ajoute du carbonate de calcium jusqu'à ce que la solution soit légèrement rouge. On pèse ou on mesure alors 135 grains de carbonate de calcium, et on en verse à peu près la moitié dans la solution. Lorsque l'effervescence causée par le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute environ 400 grains de la solution de chlorure de chaux, puis de l'eau chaude pour chauffer jusqu'à environ 150° Fahrenheit, puis le reste du carbonate de calcium.

Si l'on versait tout le carbonate de calcium à la fois, l'effervescence serait si grande que la substance pourrait déborder; et si l'on versait la solution de chlorure de chaux avant d'avoir mis du carbonate de calcium, le chlore pourrait être chassé par le dégagement de l'acide carbonique. C'est pourquoi l'on ajoute le carbonate de calcium en deux fois et la solution de chlorure de chaux entre deux additions. On verse ensuite le précipité sur un filtre suffisamment grand et on le lave jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlore. Le précipité, bien que très-volumineux, est très-facile à laver.

On titre environ 200 grains de la solution de sulfate ferreux et l'on emploie la même quantité pour décomposer le bioxyde de manganèse dans le cas de l'acier; mais on trouve quelquefois nécessaire d'ajouter un léger excès d'acide sulfurique pour dissoudre le précipité d'oxyde ferrique et l'excès de carbonate de calcium qu'il peut contenir.

SCORIES DE MANGANÈSE, ETC.

On les traite comme ci-dessus, en employant pour l'analyse une quantité qui ne contienne pas plus de 2grains.5 de manganèse pour les doses de réactifs indiquées plus haut, et en ayant soin d'avoir en solution une quantité suffisante de chlorure ferrique, lorsqu'on précipite le manganèse.

Si la substance à examiner contenait du plomb, du cuivre, du nickel ou du cobalt, il faudrait les séparer avant de précipiter le manganèse, car ces métaux forment, dans les conditions de la précipitation, des oxydes supérieurs qui, comme le bioxyde de manganèse, transforment le sulfate ferreux en sulfate ferrique. Heureusement, dans la plupart des minerais de fer manganifères et dans le spiegeleisen, le ferro-manganèse et l'acier, aucun de ces deux métaux ne se rencontre en quantité suffisante pour affecter d'une manière appréciable l'exactitude du dosage du manganèse.

On ne se borne pas à réaliser une grande économie de temps en employant ce procédé au lieu du procédé gravimétrique; mais dans nombre de cas, on obtient des résultats plus exacts qu'avec ce dernier procédé. C'est ce qui a lieu spécialement lors du dosage du manganèse dans les minerais de fer manganifères, les scories, ou autres substances contenant de la chaux et de la magnésie. Lorsque le manganèse est précipité par le brome d'une solution ammoniacale à la manière ordinaire, le précipité entraîne de petites quantités de toute autre base existant dans la solution; de sorte qu'avant de pouvoir déterminer la quantité exacte de manganèse, il est nécessaire de séparer et de déterminer toutes ces substances et d'en déduire le poids de celui du brome précipité. Dans la pratique, il est usuel de séparer et de doser la quantité de baryte que le précipité contient; puis de séparer les quantités d'oxyde ferrique, d'alumine, d'oxyde de zinc, etc. qu'il renferme, et de les déduire du poids du précipité formé par le brome; mais la chaux et la magnésie, que le précipité peut aussi contenir, ne sont pas ordinairement séparées,

et de cette manière, je pense, la teneur des minerais manganifères en manganèse est souvent estimée trop haut, parfois même de 1 et $^1/_2$ pour 100.

A l'appui de cette opinion, on peut citer l'expérience suivante : un mélange de 7 grains d'oxyde manganoso-manganique pur ($Mn^3O^4$), de 4 grains de carbonate de calcium et de 4 grains de carbonate de magnésium a été dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité à la manière ordinaire par le brome en solution ammoniacale. Le précipité, après avoir été lavé avec soin, desséché et calciné, de manière que tout le manganèse fût converti en $Mn^3O^4$, pesait 7grains.45 au lieu de 7 grains. Si l'on avait ainsi traité 20 grains d'un minerai contenant ces proportions de manganèse, de chaux et de magnésie, l'analyse aurait indiqué 1.62 pour 100 de manganèse en plus de ce que le précipité contenait réellement. Le précipité pesant 7grains.45 a été ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique; et, après avoir précipité le manganèse par le sulfure d'ammonium, j'ai obtenu, au moyen de la liqueur filtrée par le procédé usuel d'analyse, des quantités de chaux et de magnésie correspondant à peu près à l'excès. D'autre part, j'ai essayé par la méthode volumétrique que j'ai décrite un mélange artificiel fait pour imiter la composition d'un minerai de fer manganifère naturel et contenant, à côté de 21.5 pour 100 de manganèse, des quantités diverses de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium, et j'ai trouvé, dans deux essais, 21.46 et 21.51 pour 100 de manganèse respectivement. La méthode est donc beaucoup plus exacte que la méthode gravimétrique usuelle pour l'essai des minerais de fer manganifères, des scories, etc.

Dans l'essai du spiegeleisen et du ferro-manganèse qui ne contiennent pas de chaux ou de magnésie, les résultats de la méthode gravimétrique directe concordent parfaitement bien avec ceux fournis par la nouvelle méthode volumétrique, si, en pratiquant la méthode volumétrique, on a pris soin de chauffer le précipité formé par le brome à une chaleur rouge-vif longtemps prolongée et de séparer le fer qu'il contient ordinairement; les différences entre les résultats des deux méthodes sont rarement de plus de 1 dixième de 1 pour 100. Ci-dessous quelques-uns de ces résultats que j'ai obtenus par les deux méthodes d'analyse :

| | Par l'analyse gravimétrique ordinaire. | Par la nouvelle analyse volumétrique. |
|---|---|---|
| 1 | 19.81 pour 100 | 19.89 |
| | — — | 19.84 |
| 2 | 22.41 — | 22.39 |
| | 22.46 — | 22.41 |
| 3 | 28.80 — | 28.92 |
| | 28.76 — | 28.92 |
| 4 | 55.51 — | 55.58 |
| | 55.66 — | 55.58 |
| 5 | 69.34 — | 69.34 |
| | 69.34 — | 69.34 |
| 6 | 74.81 — | 74.93 |
| | 74.95 — | 74.93 |

La méthode indirecte pour doser le manganèse dans le spiegeleisen — méthode qui consiste à déterminer le fer en supposant que la substance contienne 5 à 6 pour 100 de carbone, de silice, etc., et que le reste soit du manganèse — est également indigne de confiance. J'ai connu des cas où la quantité de manganèse aurait été estimée avec un excès de plus de 2 pour 100, si cette méthode d'analyse avait été adoptée.

La nouvelle méthode s'applique aussi très-bien au dosage du manganèse dans les aciers. Deux portions de 50 grains de fer pur, auxquelles des poids connus de manganèse avaient été ajoutés, ont indiqué 0.304 et 0.640 pour 100 de manganèse, au lieu de 0.302 et 0.604 pour 100 respectivement. Un acier dans lequel une analyse gravimétrique exacte a accusé 0.912 pour 100 de manganèse, annonçait 0.92 pour 100 par la nouvelle méthode volumétrique.

J'ai essayé de très-nombreux spécimens de minerais de fer manganifères, de spiegelei-

sen et de ferro-manganèse par la méthode que j'ai décrite dans ce mémoire, et j'ai trouvé que les résultats des essais faits en double ont été presque invariablement semblables ; seulement, il y avait parfois une différence de 0°.1 ou de 0°.2 dans la lecture de la burette, différence égale à 0.05 ou 0.10 pour 100 de manganèse dans l'échantillon. En réalité, il est maintenant possible de doser le manganèse volumétriquement par cette méthode aussi exactement et presque aussi vite qu'il est possible de doser le fer volumétriquement par la méthode de Penny, c'est-à-dire par la méthode, bien connue, au bichromate de potasse.

---

## De l'action du permanganate de potasse sur le cyanure de potassium.

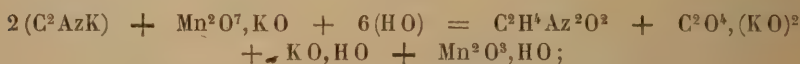
Par M. Ernest Baudrimont.

En 1858, Péan de Saint-Gilles, d'une part, et MM. Cloez et Guignet, de l'autre, en étudiant d'une manière générale l'action oxydante du permanganate de potasse sur un grand nombre de matières minérales et organiques, examinèrent entre autres celle qu'il exerce sur l'acide cyanhydrique, le cyanure de potassium et le cyanogène (1). Mais, tandis que Péan de Saint-Gilles crut tout d'abord à l'inaction de l'acide cyanhydrique libre sur le caméléon violet, alors qu'il le décolorait en présence d'un alcali, c'est-à-dire à l'état de cyanure de potassium, MM. Cloez et Guignet constatèrent « que le cyanogène réduisait à froid la dissolution de caméléon, et qu'il en était de même de l'acide cyanhydrique et du cyanure de potassium. Dans les trois cas, ils obtinrent facilement du nitre cristallisé. » Ayant eu l'occasion de répéter les expériences faites par ces habiles chimistes pour en vérifier les résultats, il m'a été donné d'y ajouter quelques observations nouvelles.

Quand on fait réagir une solution titrée de permanganate de potasse sur une solution également titrée de cyanure de potassium, on constate facilement : 1° que la décoloration du premier sel par ce dernier a une limite nécessaire; 2° que cette décoloration est facilitée par une élévation de température et par l'état de concentration des liqueurs; 3° qu'elle semble atteindre sa limite lorsque 2 équivalents de KCy sont en présence de 5 équivalents de caméléon; 4° qu'elle est moins rapide lorsque les liqueurs sont plus ou moins fortement acidifiées par addition d'acide sulfurique; 5° enfin que les produits formés par la réaction mutuelle des deux sels varient, si ce n'est par leur nature, mais au moins par leurs proportions. Voici ceux dont nous avons constaté la formation : Urée; acides carbonique, azoteux, azotique, oxalique et formique; ammoniaque par décomposition de l'urée.

On peut expliquer *à priori* la génération de ces substances par les équations suivantes

*1° Urée :*

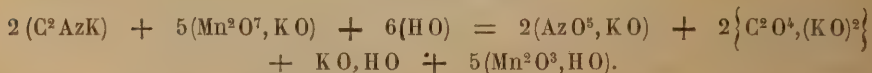


$$2(C^2AzK) + Mn^2O^7,KO + 6(HO) = C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4,(KO)^2 + KO,HO + Mn^2O^3,HO;$$

*2° Acide azoteux :*

$$C^2AzK + 2(Mn^2O^7,KO) + 2(HO) = AzO^3,KO + C^2O^4,(KO)^2 + 2(Mn^2O^3,HO);$$

*3° Acide azotique :*



$$2(C^2AzK) + 5(Mn^2O^7,KO) + 6(HO) = 2(AzO^5,KO) + 2\{C^2O^4,(KO)^2\} + KO,HO + 5(Mn^2O^3,HO).$$

Les acides formique et oxalique pouvant être considérés comme des dérivés de l'acide cyanhydrique et du cyanogène qui sont les *nitriles* des formiate et oxalate d'ammo-

---

(1) Voyez *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1858. Péan, t. XLVI, p. 624, 808, 1143; Cloez et Guignet, t. XLVI, p. 1110, et t. XLVII, p. 710.

niaque, on peut en comprendre la formation par l'action de l'eau sur la molécule cyanique; d'autant mieux qu'ils se produisent surtout et peut-être exclusivement (au moins pour l'acide formique) lorsque les liqueurs ont été acidifiées. Quant à l'ammoniaque, elle résulte de l'action secondaire de la potasse libre (équations 1 et 3) sur l'urée, après décomposition totale du caméléon.

L'urée a été isolée après réaction du permanganate et neutralisation des liqueurs alcalines en évaporant celles-ci et en reprenant le résidu par l'alcool. En chassant ce dernier par évaporation, j'ai obtenu comme reste un corps donnant des cristaux caractéristiques de *nitrate d'urée* par l'acide azotique, dégageant de l'ammoniaque par les alcalis et de l'azote par l'hypobromite de soude.

L'*acide azoteux* à l'état d'azotite dans les liqueurs alcalines donnait des vapeurs rutilantes par l'acide sulfurique concentré. En solution acide étendue, il fournissait de l'iode libre au contact de l'iodure de potassium.

L'*azotate de potasse* s'isole facilement des solutions où la proportion du permanganate a dominé.

L'*acide oxalique* peut être précipité à l'état d'oxalate de chaux des liqueurs dont on a éliminé l'*acide carbonique* du carbonate alcalin formé. Quant à l'*acide formique*, il a été recueilli par distillation des liqueurs acidifiées après addition d'un excès d'urée pour détruire l'acide azoteux; son odeur et son action réductrice sur le sel d'argent ont suffi à le caractériser.

Ce qu'il y a de remarquable dans l'action du caméléon violet sur le cyanure de potassium, c'est que la plus ou moins grande proportion du premier sel peut pousser à la production plus ou moins considérable de l'azotate, de l'azotite ou de l'urée; mais, quoi qu'on fasse, ces divers produits se forment simultanément sans qu'on puisse limiter la réaction à un seul d'entre eux. La production des acides azoteux et azotique étant connue, mes expériences ont porté particulièrement sur le dosage de l'urée formée. J'ai opéré sur des solutions : au 10e pour KCy, au 20e pour $Mn^2O^7, KO$ et au 10e pour $SO^3,HO$.

*Première expérience.* — KCy = 2 équivalents; caméléon = 1 équivalent. Décoloration rapide, précipitation d'hydrate sesqui manganique (1). Liqueur fortement alcaline ne contenant que 1/23e de la quantité d'urée que devait fournir la réaction d'après l'équation n° 1;

*Deuxième expérience.* — KCy = 2 équivalents; caméléon = 1 équivalent; $SO^3,HO$ = 2 équivalents. Liqueur alcaline contenant 1/6,71 de la proportion d'urée qu'exige la théorie ;

*Troisième expérience.* — KCy = 4 équivalents; caméléon = 3 équivalents. Liqueur alcaline, à odeur ammoniacale, contenant beaucoup d'azotite et donnant 1/35,4 de l'urée voulue;

*Quatrième expérience.* — KCy = 4 équivalents; caméléon = 3 équivalents; $SO^3,HO$ = 4 équivalents. Décoloration lente; la liqueur reste brune et alcaline. Elle contient des traces d'azotite et renferme 1/4,55 de l'urée calculée;

*Cinquième expérience.* — KCy = 4 équivalents; caméléon = 1 équivalent. Liqueur incolore alcaline contenant beaucoup d'azotite et 1/108e de l'urée théorique;

*Sixième expérience.* — KCy = 4 équivalents; caméléon = 1 équivalent; $SO^3,HO$ = 2 équivalents. Liqueur brune, alcaline, contenant beaucoup d'azotite et 1/31e de l'urée calculée ;

*Septième expérience.* — KCy = 2 équivalents; caméléon = 1 équivalent; $SO^3 HO$ = 6 équivalents. Liqueur lente à se décolorer, restant très-acide, par conséquent sans azotite, mais renfermant 1/2,44 de l'urée voulue;

*Huitième expérience.* — KCy = 1 équivalent; caméléon = 1 équivalent; $SO^3,HO$ = 4 équivalents. Liqueur acide sans azotite. — J'y ai trouvé 1/2,12 de l'urée théorique;

(1) Il en est de même dans les autres expériences.

*Neuvième expérience.* — $KCy = 2$ équivalents; caméléon $= 5$ équivalents; $SO^3, HO =$ 20 équivalents. Liqueur très-acide, donnant 1/2,61 de l'urée calculée.

Résumé. — L'action du permanganate de potasse sur le cyanure de potassium engendre beaucoup d'azotite et peu d'urée dans un milieu alcalin, tandis qu'il se forme beaucoup d'urée si le milieu tend à l'acidité par addition de $SO^3, HO$. La proportion d'urée la plus forte résulte du mélange de caméléon et de cyanure à équivalents égaux, en présence d'un excès d'acide sulfurique. La formation simultanée de deux composés incompatibles, l'urée et l'acide azoteux, sous l'influence du caméléon violet, démontre que l'azote du cyanogène y est soumis tout à la fois à une action oxydante et à une hydrogénation, puisque l'urée est un cyanate anomal d'ammoniaque.

J'étudie en ce moment la réaction du cyanogène libre sur le permanganate ainsi que celle du cyanure de mercure qui présente une résistance singulière à l'action oxydante de cet agent.

---

## Le Diamant artificiel.

Dans la séance du 26 février 1880, tenue par la Société royale de Londres, M. J.-B. Hannay, a lu une notice préliminaire sur ses essais couronnés de succès pour produire le diamant artificiel.

En poursuivant ses recherches sur la solubilité des solides dans les gaz, M. Hannay remarqua que plusieurs corps tels que la silice, l'alumine et l'oxyde de zinc, qui sont insolubles dans l'eau, aux températures ordinaires, se dissolvent en grande partie lorsqu'ils sont traités par l'eau à l'état gazeux à une très-forte pression. Il pensa alors qu'on pourrait trouver un dissolvant pour le carbone, et il lui parut probable que le carbone se déposerait à l'état cristallin, alors qu'une solution gazeuse fournit presque toujours un solide cristallisé en se séparant de son dissolvant ou en en abaissant la puissance. Après un grand nombre d'expériences, l'auteur trouva que le carbone ordinaire, tel que le charbon de bois, le noir de fumée ou le graphite, n'était pas attaqué par les dissolvants les plus probables, et que l'action chimique, dans ce cas, s'opérait au lieu de la solution.

Il remarqua, toutefois, une réaction curieuse qui lui parut devoir donner du carbone à l'état naissant, condition dans laquelle il serait facile de le dissoudre. Lorsqu'un gaz contenant du carbone et de l'hydrogène est chauffé sous pression, en présence de certains métaux, son hydrogène est attiré par le métal et son carbone est mis en liberté. Ce fait, comme le fit observer le professeur Stoker à l'auteur, peut s'expliquer par la découverte des professeurs Liveing et Dewar, suivant laquelle l'hydrogène possède, à des températures très-étevées, une très-grande affinité pour certains métaux, surtout pour le magnésium, avec lequel il forme par suite des composés extrêmement stables.

Lorsque le carbone est dégagé de l'hydrocarbure en présence d'un composé stable contenant de l'azote, et que le tout est chauffé à une chaleur presque rouge et sous une très-haute pression, le carbone est si énergiquement attaqué par le composé azoté qu'on l'obtient sous la forme d'un diamant clair et transparent. La grande difficulté consiste à construire un récipient assez solide pour supporter l'énorme pression et la haute température nécessaires pour l'opération, car des tubes construits d'après les principes du canon de fusil, avec 12 millimètres d'ouverture et 10 centimètres de diamètre extérieur, éclatent neuf fois sur dix.

Le carbone obtenu dans les expériences réussies est aussi dur que le diamant naturel; il raie tous les autres cristaux et n'affecte pas la lumière polarisée. M. Hannay a obtenu des cristaux à faces courbes qui appartiennent à la forme octaédrique, et le diamant est la seule substance qui cristallise de cette manière. Les cristaux brûlent facilement sur une feuille mince de platine au-dessus du chalumeau et ne laissent pas de résidu. Après deux jours d'immersion dans l'acide fluorhydrique, ils ne présentent aucun signe de dissolution, même lorsqu'on fait bouillir l'acide. Si l'on chauffe un éclat de ces cristaux dans l'arc électrique, il devient noir, — réaction très-catéristique du diamant.

Enfin, on construisit un petit appareil pour effectuer la combustion des cristaux et déterminer leur composition. On se servit de la méthode ordinaire d'analyse organique : les cristaux de diamant furent placés sur une feuille mince de platine chauffée au rouge par un courant électrique, et la combustion fut opérée dans l'oxygène pur. On obtint le résultat suivant : l'échantillon de 14 milligrammes contenait 97.85 pour 100 de carbone, détermination aussi approximative que possible, vu la petite quantité de cristal mise à la disposition de l'expérimentateur. L'auteur se propose de donner une description complète et détaillée de l'appareil et de toutes les analyses dans un Mémoire prochain.

Postérieurement à sa communication, M. Hannay a écrit à la Société royale pour annoncer qu'il avait oublié de mentionner dans sa notice préliminaire que le poids spécifique du diamant qu'il a obtenu s'élevait jusqu'à 3.5. Cette détermination avait été faite par flottaison et en employant un mélange de bromure et de fluorure d'arsenic.

Cette découverte, fort intéressante au point de vue scientifique, n'a pas plus d'importance pour ceux qui exploitent les diamants que pour ceux qui en possèdent. M. Hannay a envoyé à ce sujet une lettre qui a été imprimée dans le *Times* et dans laquelle il s'exprime ainsi :

« Je ne m'attends pas le moins du monde à ce que ma découverte ait la moindre influence sur le commerce des diamants, car le procédé pour obtenir de très-petites quantités d'une substance égale au diamant commun appelé *boart* est si coûteux, qu'il ne servira jamais qu'à une simple expérience de laboratoire. »

(*Journal de la Société des Arts de Londres.*)

---

# VARIÉTÉS

## La fabrication du fromage de Roquefort.

Le fromage de Roquefort est un fromage de brebis qui se prépare dans les Cévennes et qui doit ses qualités spéciales à ce qu'il a mûri lentement dans les grottes de pierres calcaires du plateau de Larsac, dans le voisinage de la petite ville de Roquefort.

Vers le commencement de ce siècle, le nombre des moutons qui étaient nourris dans les vallées avoisinantes de Larsac montait à 150,000, dont chaque mouton produisait 12 livres de fromage ; en 1867, ce nombre s'était doublé, et, en 1877, il a atteint le chiffre de 700,000, dont 480,000 sont des brebis-mères.

La quantité de fromage qu'ils fournissent individuellement a aussi augmenté et peut s'élever au chiffre de 28 ou 32 livres par an.

Cela tient à ce que, dans les vallées basses qui entourent Roquefort, le climat plus doux et les prés plus riches que sur le plateau de Larsac même permettent aux moutons de donner plus de lait ; or, il y a soixante ans, les troupeaux des fromagers fréquentaient exclusivement le plateau élevé.

La fabrication n'est même plus restreinte aujourd'hui aux seuls environs de Roquefort : elle se développe dans tout l'arrondissement de Saint-Affrique et dans une partie de ceux de Milhau et de Lodève ; on la retrouve même dans les cantons de Canourgue et de Trèves et dans le département du Tarn. Néanmoins, le fromage préparé ailleurs doit toujours vieillir et se faire dans les grottes de Roquefort, de sorte que la production ne peut pas, quand même, s'étendre très-loin autour de cette localité.

On pourra se faire une idée de l'intérêt de cette industrie, si l'on considère que 4 millions de kilogrammes de fromage ont été fabriqués en 1877, valant en moyenne 67 francs les 100 kilogrammes.

L'industrie du fromage seule rapporte donc à la contrée la somme de 5,376,000 francs ; la vente de la laine en rapporte encore 3,600,000, et celle de brebis 1,200,000 ; et, en se

reportant au nombre de têtes cité plus haut, on voit que chaque mouton peut rapporter en moyenne à son propriétaire 14 fr. 40.

Jusqu'à l'année 1863, le fromage de Roquefort était seulement travaillé à la main; depuis lors, on a introduit des machines du système *Conpiac*, qui, non-seulement sont économiques à cause de la rapidité du travail, mais aussi parce qu'elles diminuent de 25 pour 100 à 18 la perte de la matière. En effet, chaque fromage, avant d'entrer dans les grottes, doit être gratté tout autour, ce qui s'accomplissait dans le temps à la main, au moyen de couteaux, tandis que l'on se sert maintenant de la brosseuse, un appareil dans lequel le fromage passe d'abord entre deux brosses horizontales faisant 1.200 révolutions par minute, et après entre deux brosses verticales pour nettoyer les bords; un élévateur emporte les fromages propres. La brosseuse, servie par deux femmes, peut traiter 1,800 fromages par jour, ce qui nécessitait anciennement l'emploi d'une vingtaine de personnes.

La qualité du fromage provient de ce qu'on y provoque la production d'une moisissure fine et bleue en le mélangeant à du pain blanc moisi, régulièrement réparti dans chaque fromage.

Pour parfaire cette moisissure, on permet à l'air humide des cavernes de pénétrer à l'intérieur du fromage en le perçant de petits trous dans toutes les directions. Ce travail est également effectué au moyen d'une machine dite la piqueuse et qui opère au moyen d'une plaque munie de soixante à cent aiguilles fines; deux femmes accomplissent avec cet appareil le même travail que faisaient trente personnes autrefois.

Il va sans dire que, pour employer ces instruments, il a fallu créer de grandes compagnies qui agissent sur une production considérable; c'est ainsi que la *Société Mialane, G. Cayler et Comp.*, de Roquefort, a produit, en 1877, 1,250,000 kilogrammes de fromage, tandis qu'en 1867 elle n'en faisait que 100,000.

Le fromage de Roquefort doit, d'après M. Mialan, son goût fort et particulier aux produits de la décomposition occasionée par la végétation d'une moisissure spéciale, le *penicillium glaucum*, lesquels se répandent dans toute la masse.

Dans les grottes règne toujours, même pendant les grandes chaleurs, une température de 6 à 8 degrés centigrades, laquelle se conserve bien par suite d'une ventilation naturelle produite par des fissures inconnues et à laquelle ces cavernes doivent tout leur mérite : celui-ci date de loin, car, en 1070, on fabriquait déjà dans ces localités de cette espèce de fromage.

La confection complète du fromage nécessite l'apparition successive de six à sept sortes de moisissures ou espèces de champignons successives, lesquelles sont, chacune à leur tour, détruites par le brossage.

Les dernières sortes de cryptogames, qui indiquent que le fromage est fait et bon pour la vente, ont l'apparence de longs fils blancs et brillants comme de la soie, immédiatement suivis par l'apparition de petits godets oranges. La fabrication est alors terminée.

---

## Le fromage aux Etats-Unis.

D'après le journal la *Ferme* (*Factoryama Farm.*), de Chicago, la production totale des fromages aux États-Unis est annuellement d'environ 500 millions de livres (la livre américaine vaut 453 grammes). Dans ce nombre, 130 millions sont exportés annuellement, et plus de 200 millions consommés dans le pays.

La production du beurre est évaluée à 1 milliard 500 millions de livres, dont on exporte environ 25 millions. La valeur totale de la production en beurre et en fromages est, dit ce journal, de 350 millions de dollars (le dollar vaut 5 francs). L'État d'Illinois, dont Chicago est la ville principale, possède 800,000 vaches, qui, en 1878, ont fourni 256 millions de gallons de lait (le gallon vaut $4^{lit}.54$) pesant plus de 3 milliards de livres. On évalue à 124 millions de dollars le capital employé dans l'industrie laitière du seul État d'Illinois.

---

## Réaction du tétrachlorure de titane, du chlorure stannique et du chlorure antimonique sur l'acide et sur l'anhydride acétique.

Par M. Armand Bertrand.

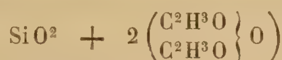
MM. Friedel et Ladenburg ont fait connaître (1) un anhydride mixte silico-acétique qu'ils ont obtenu en faisant réagir le chlorure de silicium sur l'acide acétique cristallisable :

$$SiCl^4 + 4(C^2H^3O^2H) = SiO^4(C^2H^3O)^4 + 4HCl$$

ou sur l'anhydride acétique :

$$SiCl^4 + 4(C^2H^3O)^2O = SiO^4(C^2H^3O)^4 + 4C^2H^3OCl.$$

Ce corps, type d'une classe nouvelle de composés, les anhydrides mixtes des acides polyatomiques et monoatomiques, représente de l'acide silicique uni à 2 molécules d'acide acétique anhydre :



$$SiO^2 + 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\Bigg)$$

J'ai observé que le tétrachlorure de titane, le chlorure stannique et le chlorure antimonique réagissent sur l'acide acétique à la façon du chlorure de silicium. On constate une réaction violente et un dégagement de chaleur considérable. Avec l'acide acétique cristallisable, on a de l'acide chlorhydrique, et, avec l'anhydride acétique, du chlorure d'acétyle. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qui constituent probablement des anhydrides mixtes acéti-tétanniques, acéti-stanniques et acéti-antimoniques.

Je me réserve l'étude de ces réactions et j'espère en indiquer bientôt les résultats dans une prochaine communication.

---

## Solubilité comparée du phosphate et de l'arséniate de plomb dans l'acide acétique étendu; par M. Armand Bertrand.

Je me suis servi d'une solution d'acide acétique contenant 38.94 pour 100 d'acide monohydraté. Les corps à dissoudre ont été soumis douze heures à la température de 10 degrés environ à l'action du dissolvant (100 grammes de solution acétique pure dont j'ai indiqué le titre).

1° Une partie d'arséniate de plomb exige, pour se dissoudre, 2703.05 parties de la solution employée.

2° Une partie de phosphate de plomb n'en demande que 782.90 parties.

Le phosphate de plomb est donc plus de trois fois et demie plus soluble que l'arséniate de plomb dans l'acide acétique étendu.

---

## Solubilité du carbonate de chaux, *récemment précipité dans les sels ammoniacaux, en présence d'une projection équivalente de chlorure de sodium*; par M. Armand Bertrand.

Il résulte de mes expériences sur ce sujet, qu'à la température de 10 degrés environ, il faut, pour dissoudre 1 gramme de carbonate de chaux :

| | |
|---|---|
| Chlorhydrate d'ammoniaque. | 13gr.980 |
| Sulfate d'ammoniaque...... | 8gr.380 |
| Azotate d'ammoniaque...... | 14gr.438 |

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVII, p. 428.

## Lampe par la lumière électrique.

Le *Journal télégraphique de Londres*, du 1er mars, contient la description d'une nouvelle espèce de lampe par la lumière électrique qui a été inventée par M. Ch. Stewart, de l'Université de Cambridge. Cette lampe est d'une construction très-simple et capable de brûler sans aucune surveillance pendant une grande durée de temps.

Un charbon, d'une longueur considérable, descend verticalement au milieu d'un tuyau métallique en forme d'anneau. Un morceau de charbon isolé est placé au-dessous du charbon descendant pour empêcher celui-ci de tomber. L'arc électrique se forme entre l'électrode circulaire de métal et le bout inférieur du charbon descendant. Il y a un courant d'eau dans le tuyau afin de l'empêcher de brûler. La lampe s'allume automatiquement au moyen d'un aimant électrique qui attire le tuyau et fait contact momentanément entre le tuyau et le charbon.

Le *Journal télégrœphique* dit que la lampe de M. Stewart possède des points de nouveauté de la plus haute importance.

## Bois de construction artificiel.

Un Américain a trouvé récemment le moyen de fabriquer un bois de charpente très-dur avec de la paille de blé. Cette paille est d'abord transformée en feuilles de carton par les procédés ordinaires des papeteries, puis les feuilles de carton empilées sont traitées par une solution qui durcit les fibres. Il suffit ensuite de quelques passages dans un train de laminoirs pour obtenir un produit ayant toutes les qualités des bois de construction. Les expériences se font à Bushnell (Illinois), et les échantillons, montrés par l'inventeur, ne se distinguent en rien du bois. Le traitement chimique subi par la matière la rend imperméable et difficilement combustible.

## La gélatine dynamite (1).

La *Revue maritime et coloniale*, d'avril 1879, p. 217, publie cette Note, d'après *Army and navy Journal*, du 25 janvier :

« M. Nobel a récemment découvert qu'une petite quantité de cellulose nitratée (6 pour 100 environ), préparée avec du coton par un procédé particulier, a la propriété de transformer la nitroglycérine liquide, corps extrêmement dangereux, en une masse gélatineuse douée d'une puissance explosive très-considérable, mais dont le maniement offre toute sécurité. Sous aucune pression, elle ne dégage de nitroglycérine, l'eau n'altère en rien ses qualités, et sa force destructive dépasse d'une fois celle de la dynamite nº 1. Celle-ci n'étant guère moins coûteuse que de 50 ou 60 pour 100 que la nouvelle matière, l'application de la gélatine-dynamite peut dès aujourd'hui être considérée comme probable, en Autriche, soit pour le chargement des torpilles, soit même, avec quelques modifications, pour les pièces de gros calibre; elle est composée comme suit :

| | |
|---|---|
| Nitroglycérine ............... | 86.40 |
| Coton-poudre soluble ......... | 9.60 |
| Camphre ...................... | 4.00 |
| | 100.00 |

Son poids spécifique est de 1.6. Ses titres principaux à remplacer la nitroglycérine sont : 1º qu'elle peut être facilement mise à l'abri de l'humidité pendant un temps illimité; 2º qu'elle demeure stable dans sa composition, même sous les plus hautes pressions; 3º que le choc ou les vibrations du milieu ambiant ne sauraient déterminer son explosion. »

(1) Voir la conférence d'Abel sur les agents détonants. *Moniteur scientifique*, livr. 454, octobre 1879 p. 1069.

### Moyen de rendre le bois incombustible et imperméable.

On lit dans la même Revue : « M. Folbacci a trouvé un moyen nouveau de rendre le bois incombustible. Par sa préparation, il devient, pour ainsi dire, pétrifié, sans perdre néanmoins son apparence habituelle. A quelque chaleur qu'on le soumette, la matière demeure intacte, se couvrant seulement à la surface d'une pellicule charbonneuse extrêmement mince que le moindre frottement fait disparaître. Nous donnons le procédé, dans la pensée que son emploi peut être utilisé dans tous les genres de constructions :

| | |
|---|---|
| Sulfate de zinc............ | 55 livres. |
| Potasse................. | 22 — |
| Alun..................... | 44 — |
| Oxyde de manganèse....... | 22 — |
| Acide sulfurique à 60 degrés. | 22 — |
| Eau...................... | 55 — |

Toutes les substances solides doivent être mises dans une chaudière contenant l'eau à 45 degrés, et, aussitôt qu'elles sont dissoutes, on verse peu à peu l'acide sulfurique jusqu'à complète saturation de la masse. Les pièces de bois, qu'on a soin de séparer entre elles par des espaces de 5 centimètres environ, sont plongées dans le mélange, qu'on fait alors bouillir pendant trois heures. Cette opération est suivie d'un séchage en plein air. »

### Un don de 20,000 francs.

L'Association française pour l'avancement des sciences vient de recevoir un don de 20,000 francs de M. B. Brunet, qui, frappé des progrès de cette Société et des résultats qu'elle a déjà produits, a voulu contribuer à son développement. Par une décision du Conseil d'administration et conformément au désir exprimé par le donataire, ces fonds ont été placés et les revenus en seront distribués annuellement sous le nom de *subvention Brunet*, en même temps que les autres subventions destinées à faciliter des recherches scientifiques, à contribuer à la réalisation d'expériences coûteuses et à aider à la publication d'ouvrages de science pure ou appliquée.

## PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE F. SAVY, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

**Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique**, à l'usage des chimistes, des pharmaciens, des fabricants de produits chimiques, des métallurgistes, des agronomes, etc., par le docteur E. Fleischer; traduit de l'allemand sur la deuxième édition, par le docteur L. Gautier. — Paris, 1880. 1 vol in-8°, de 424 pages, avec figures dans le texte. — Prix : 8 francs.

LIBRAIRIE DE GEORGES MASSON, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

**Manipulations chimiques.** Analyse volumétrique. Cours de travaux pratiques professé à l'École de médecine et de pharmacie de Toulouse; par A. Frebault, professeur de pharmacie et de matière médicale à l'École de médecine et de pharmacie, à Toulouse, etc. — 1 vol. in-8°, de 320 pages, avec nombreuses gravures dans le texte.

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Vient de paraître l'**Annuaire de thérapeutique, de matière médicale, de pharmacie et d'hygiène, pour 1880,** contenant le résumé des travaux thérapeutiques et hygiéniques publiés en 1879, et les formules des médicaments nou-

veaux, suivi d'un Mémoire sur le traitement hygiénique des dyspepsies; par M. A. Bouchardat, professeur d'hygiène à la Faculté de médecine de Paris. — 1 vol. in-18, 40e année. Prix : 1 fr. 50.

---

LIBRAIRIE DE DUNOD, ÉDITEUR, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49, PARIS

**Théorie générale de l'action chimique;** par E.-J. Maumené, docteur ès sciences, lauréat de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté des sciences de l'Université catholique de Lyon, etc. — 1 volume in-8°, de 536 pages. — Prix : 15 francs.

**Technologie de la chaleur.** Chauffage et ventilation des bâtiments (appareils de chauffage, foyers, cheminées, poêles, etc.); par Rinaldo Ferrini, professeur à l'Institut technique supérieur de Milan etc.; traduit de l'italien et suivi d'un appendice, par Ed. Archinard, ingénieur. — 1 volume in-8 de 616 pages, avec 125 figures dans le texte et 3 planches. — Prix : 20 francs.

---

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie, 79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

**Supplément** au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de M. Ad. Wurtz. — 1er fascicule : A. Abiétique-Aniline (Industrie). — 160 pages grand in-8° à 2 colonnes. — Prix 3 fr. 50. — Les autres livraisons vont suivre promptement.

---

LIBRAIRIE ADRIEN DELAHAYE ET COMP., PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

**Chimie pathologique.** — Recherches d'hémathologie clinique. — Les altérations du sang dans les maladies. — Nouveau procédé de dosage de l'hémoglobine. — Pouvoir oxydant du sang. — Matériaux solides du sérum ; par le docteur E. Quinquaud, médecin des hôpitaux. — 1 vol. in-8° de 324 pages.

---

**La médecine du Thalmud**, ou tous les passages concernant la médecine, extraits des 21 traités du Thalmud de Babylone; par le docteur Israel-Michel Rabbinowicz. — 1 vol. in-8°, de 176 pages. — Prix : 10 francs. — Chez l'auteur, rue de Seine, 63, Paris.

**Études sur la culture, le rouissage et le teillage du lin,** en France, Belgique, Italie, Hollande, Allemagne, etc.; par Alfred Renouard fils, ingénieur civil, filateur et fabricant de toiles de Lille, président du Comité de filature et tissage de la Société industrielle du Nord, membre du Comité linier. — 1 volume grand in-8° de 400 pages, avec 38 figures dans le texte. — Prix : 13 francs. — Librairie scientifique Leleu, rue du C.-Saint-Étienne, à Lille (Nord).

**Tablettes du travail** du *Petit Journal,* publiées par Valyn, 1877, 1878 et 1879. — 2 volumes in-18, ensemble 400 pages. — Prix : 2 francs; par la poste, 2 fr. 40. — Chez l'auteur, 247, rue Saint-Honoré, à Paris.

**Compte-rendu** des séances du troisième congrès des ingénieurs en chef des associations de propriétaires d'appareils à vapeur. — 1 volume in-8° de 192 pages, avec 10 planches hors texte. — Au siége de l'Association. Directeur : M. Maurice Jourdain, 56, boulevard Haussmann, Paris.

---

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

5900 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

461e Livraison. MAI Année 1880


## SOMMAIRE

# SUR LE BLEU D'ALIZARINE

Par M. C. Græbe.

Traduit de l'allemand, par M. Prud'homme (1).

Dans le courant de 1877 (2), Prud'homme publiait une observation intéressante, à savoir que l'orange d'alizarine (β-nitroalizarine de Rosenstiehl et Caro), chauffé avec de la glycérine et de l'acide sulfurique, donne naissance à la fois à deux matières colorantes. L'une teint les mordants d'alumine en violet et ceux de fer en bleu, pendant que l'autre donne des nuances brunes avec les mêmes mordants.

Cette observation, que Prud'homme ne poussa pas plus loin, amena M. Brunck à créer la fabrication d'une nouvelle matière colorante. Il réussit à préparer à l'état de pureté le corps teignant en bleu et à le produire industriellement et en grand. Depuis le commencement de 1878, cette matière colorante est livrée au commerce sous le nom de *bleu d'alizarine*, par la *Anilin und Soda Fabrik* de Ludwigshafen (3).

D'accord avec M. Brunck, j'entrepris d'établir la formule du nouveau corps et d'élucider son mode particulier de formation.

Il y a un an, j'ai annoncé que le bleu d'alizarine a la formule $C^{17}H^{9}NO^{4}$ (4), puis, plus tard, que ce corps à 17 atomes de carbone, provenant de la glycérine et d'un dérivé anthracénique, pouvait être considéré comme se rattachant à la quinoline (5).

Je me propose de réunir ici les résultats obtenus jusqu'à ce jour et de discuter les idées que je me suis faites de la constitution du bleu d'alizarine et de ses dérivés.

J'adresse ici à M. Brunck mes meilleurs remerciements pour l'amabilité avec laquelle il a contribué à avancer ce travail, en me procurant la matière première et en me communiquant ses propres observations.

### PRÉPARATION DU BLEU D'ALIZARINE

D'après Prud'homme, la nitroalizarine et la glycérine sont chauffées avec de l'acide sulfurique concentré à environ 200 degrés. Cette température est trop élevée pour obtenir un bon rendement, parce que la matière colorante formée est détruite lorsqu'on la chauffe aussi fortement. Le bleu se forme déjà à 100 degrés environ. La température la plus favorable dépend de la quantité des corps en présence et de la concentration du mélange. Les autres détails de la fabrication du bleu d'alizarine ne sauraient, pour le moment, être publiés.

En même temps que cette matière colorante, il se forme d'autres corps qui teignent en brun le coton mordancé au fer ou à l'alumine, mais ne présentent pas d'intérêt comme matières colorantes et n'ont pas été obtenus sous une forme convenable pour des recherches scientifiques.

Comme l'alizarine, le bleu d'alizarine se trouve, dans le commerce, sous forme de pâte brune-violette, d'une teneur maximum de 10 pour 100.

Le bleu d'alizarine est principalement employé pour l'impression sur coton, et, pour cet usage, il l'emporte sur l'indigo. Comme mordant, on emploie maintenant presque exclusivement de l'acétate neutre de chrome. Les procédés d'application sont les mêmes que pour l'alizarine. La couleur, le mordant et l'épaississant, mélangés, sont imprimés sur

(1) Extrait des *Annalen der Chemie*.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 62.
(3) Græbe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 522.
(4) Græbe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1646.
(5) Græbe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1416.

l'étoffe; on fixe par vaporisage et il se forme une laque bleue d'oxyde de chrome et de bleu d'alizarine.

Le vaporisage doit être prolongé plus longtemps que pour les autres couleurs dérivées de l'anthracène.

Bien fixée, la couleur obtenue avec l'oxyde de chrome et le bleu d'alizarine est extrêmement solide. Elle supporte l'action du savon, de la lumière, même du chlore, et montre une résistance supérieure à celle de l'indigo. La nuance est très-proche de celle du bleu d'indigo sur coton. Le prix relativement élevé du bleu d'alizarine (1) s'oppose seul à une consommation considérable.

Les mordants de fer sont aussi employés pour teindre avec le bleu d'alizarine; mais ils donnent de moins belles nuances que l'oxyde de chrome. Le bleu d'alizarine se réduit comme l'indigo, et on obtient des nuances bleues belles et solides. Pour cet objet, la concurrence avec l'indigo est impossible, à cause du prix.

Ces renseignements, que je dois à l'obligeance de M. Brunck, sont suffisants, au point de vue industriel, pour caractériser rapidement la nouvelle matière colorante. Le cadre de ces recherches ne me semble pas comporter plus de détails techniques.

### PROPRIÉTÉS DU BLEU D'ALIZARINE

Le produit commercial desséché constitue une poudre d'un violet brunâtre. Le bleu d'alizarine, qui a servi à mes recherches, provenait de la *Badische Anilin und Soda Fabrik;* il ne renfermait que de faibles quantités de corps étrangers. Il suffit d'une ou deux cristallisations dans la benzine pour obtenir le nouveau dérivé de l'alizarine tout à fait pur.

Le bleu d'alizarine cristallisé dans la benzine donne des aiguilles d'un violet-brun foncé, à éclat métallique brunâtre. Il fond vers 270 degrés et se sublime en aiguilles qui, suivant leur grosseur, paraissent brun ou bleu foncé. Dans la sublimation, les vases se recouvrent ordinairement d'une couche mince bleu de ciel. Les vapeurs du bleu d'alizarine vont du rouge orangé au rouge-brun. Le bleu d'alizarine est insoluble dans l'eau; il se dissout à peine dans l'alcool et l'éther, peu dans la benzine à froid, mais plus facilement à chaud.

La couleur des dissolutions est rouge, avec une pointe de violet. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge.

En ajoutant de l'eau, on précipite le sulfate du bleu sous forme de fines aiguilles rouges.

Avec les solutions aqueuses ou alcooliques d'ammoniaque, le bleu d'alizarine donne des liqueurs bleu de ciel, qu'on ait un excès de matière colorante ou d'ammoniaque. La potasse ou la soude caustique, au contraire, donnent des solutions bleues si la matière colorante est en excès, et vertes dans le cas inverse. On remarque spécialement bien ce changement de coloration avec les solutions alcooliques de bleu d'alizarine. Elles deviennent bleues par l'addition d'un peu d'alcali, et prennent une couleur verte quand l'alcalinité augmente. Un plus grand excès d'alcali précipite des sels verts et, en peu de jours, les liqueurs deviennent incolores. Le spectre d'absorption caractéristique du bleu d'alizarine, en solution alcoolique avec addition d'ammoniaque, a été décrit par H. Vogel (2). Je puis affirmer l'exactitude de ses résultats.

Les analyses du bleu d'alizarine ont donné des nombres qui correspondent le mieux à la formule $C^{17}H^{9}NO^{4}$. Les analyses 1 et 2 sont faites avec un produit cristallisé deux fois; l'analyse 3, avec un produit cristallisé une seule fois. La sublimation est peu propre à purifier le corps pour l'analyse, car il s'en décompose un peu dans cette opération. L'analyse 4 correspond à du bleu d'alizarine sublimé.

(1) 1 kilogramme de bleu d'alizarine 10 pour 100 coûtait, en 1879, environ 9 fr. 50 c., le prix de l'alizarine 10 pour 100 étant 3 fr. 25 c.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1366.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0.2114 | grammes ont donné | 0.5441 $CO^2$ | et 0.0647 $H^2O$ | |
| 2. | 0.2041 | — | 0.5310 — | 0.0620 — | |
| 3. | 0.2075 | — | 0.5285 — | 0.0628 — | |
| 4. | 0.2065 | — | 0.6223 — | 0.0618 | |
| 5. | 0.0660 | — | 37$^{cc}$.4 d'azote à 21°.8. | | |
| | | | (Hauteur barométrique = 720.7) | | |

| | Calculé. | Trouvé. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^{17}$............ | 70.10 | 70.19 | 70.24 | 69.46 | 69.00 | — |
| $H^9$............ | 3.10 | 3.40 | 3.40 | 3.38 | 3.32 | — |
| N............ | 4.81 | — | — | — | — | 5.33 |
| $O^4$............ | 21.99 | — | — | — | — | — |

L'analyse élémentaire ne suffirait pas à établir que le bleu d'alizarine renferme 17 atomes de carbone; mais on vérifie l'exactitude de cette formule par la composition des sels, de l'éther benzoylique et surtout au moyen de la base que donne le bleu avec la poudre de zinc.

Les essais pour déterminer la densité de vapeur du bleu d'alizarine dans la vapeur de phosphure de soufre sont restés sans résultat, par suite de la décomposition partielle du bleu dans ces conditions.

Je conserve la formule simple, puisque, jusqu'à présent, il n'y a pas de motif de la doubler, et que les rapports du bleu avec l'anthraquinoline, dont la formule moléculaire est établie, plaident en faveur de la formule $C^{17}H^9NO^4$.

La formation du bleu au moyen de la nitroalizarine et de la glycérine peut s'exprimer par la formule suivante :

$$C^{14}H^7(NO^2)O^4 + C^3H^8O^3 = C^{17}H^9NO^4 + 3H^2O + 2O$$

Ainsi, sous l'influence de l'acide sulfurique, il y a élimination d'eau et d'oxygène. Il ne se dégage pas d'oxygène libre et seulement de très-faibles quantités d'acide carbonique.

C'est à l'action de l'oxygène qu'est due la formation d'une quantité considérable de produits secondaires brunâtres.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU BLEU D'ALIZARINE

Les *oxydants* n'agissent que faiblement sur le bleu.

L'acide phtalique est le produit principal de l'action de l'acide nitrique ou du permanganate de potasse en solution acide ou alcaline.

J'ai aussi observé la formation d'autres acides, mais en trop petite quantité pour en poursuivre l'étude.

Les *réducteurs* donnent, en solution alcaline, une cuve. Avec la poudre de zinc, l'acide hydrosulfureux ou le sucre de raisin, on obtient, en présence de soude ou de potasse étendue, une solution brun-jaune, d'où la matière colorante se sépare à l'air avec une couleur bleue, en formant des sels peu solubles ou insolubles.

En chauffant le bleu avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, même à 200 degrés, on obtient des composés qui jouissent de la propriété d'être retransformés en bleu d'alizarine sous l'influence de l'oxygène de l'air.

Chauffé avec de la poudre de zinc, le bleu d'alizarine perd tout son oxygène et se transforme en une base, $C^{17}H^{11}N$, qui est décrite plus loin comme de l'anthraquinoline. La réaction correspond à la réduction de l'alizarine en anthracène :

$$C^{17}H^9O^4N + 4Zn + 2H = C^{17}H^{11}N + 4ZnO$$

### SELS DU BLEU D'ALIZARINE

Le bleu d'alizarine s'unit aux acides forts pour donner des sels rouges peu stables. C'est seulement en présence d'un grand excès d'acide qu'ils se maintiennent sans altération.

Le *chlorhydrate* $C^{17}H^{9}NO^{4}$, HCl a été obtenu de la façon suivante, de manière à pouvoir être analysé.

Du gaz acide chlorhydrique sec était dirigé dans une solution saturée, très-chaude, de bleu dans la benzine. Il se formait un dépôt rouge, composé d'aiguilles microscopiques. Séché sur l'acide sulfurique et la soude caustique, il possède la constitution correspondant à la formule ci-après :

0gr.2150 ont donné 0.0934 AgCl.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Cl................. | 10.85 | 10.75 |

L'eau décompose le chlorhydrate déjà à froid en bleu d'alizarine et acide chlorhydrique, et on peut utiliser cette réaction pour le dosage du chlore.

*Picrate de bleu d'alizarine :* $C^{17}H^{9}NO^{4}$, $C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$

En mélangeant des solutions dans la benzine de bleu d'alizarine et d'acide picrique, il se sépare de longs cristaux prismatiques d'un rouge orange foncé. Ils fondent à 245 degrés. L'eau les détruit facilement et complétement. Cette propriété a été mise à profit pour l'analyse, et l'acide picrique renfermé dans l'eau de filtration dosé à l'état de picrate d'ammoniaque.

0gr.1656 ont donné 0.0918 de bleu et 0.0809 de picrate d'ammoniaque.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Bleu d'alizarine............ | 55.96 | 55.42 |
| Acide picrique.............. | 44.04 | 44.92 |

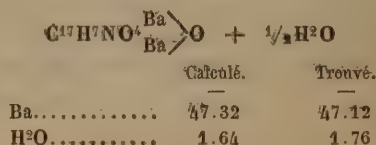
Le *sulfate* s'obtient très-facilement en dissolvant le bleu dans l'acide sulfurique concentré. En ajoutant de l'eau, il se sépare immédiatement ou seulement après refroidissement sous forme d'aiguilles rouges. Il peut cristalliser dans l'acide sulfurique étendu ; mais les lavages à l'eau le décomposent peu à peu. La dissolution directe du bleu dans l'acide sulfurique étendu donne le même corps.

Le bleu d'alizarine donne, avec les *bases*, des composés bleus ou verts. Les alcalis et l'ammoniaque donnent seuls des sels solubles, et encore le sont-ils peu. Les solutions du bleu d'alizarine dans l'ammoniaque sont bleues ; celles dans les alcalis, comme on l'a vu plus haut, bleues ou vertes, suivant la quantité de l'alcali. Il existe évidemment, d'après cela, deux séries de sels : les sels bleus, avec 1 atome de potassium ou de sodium ; les sels verts, avec 2 atomes de ces métaux. Un excès d'alcali amène la séparation de ces derniers, sous forme de flocons vert bleuâtre. Les principaux sels des autres métaux donnent des précipités bleus ou bleu verdâtre dans la solution ammoniacale du bleu d'alizarine. L'analyse de ces précipités n'a pas donné de résultats concordants et prouve qu'il se forme des composés basiques.

Le *sel de baryum* constitue un précipité bleu verdâtre et se forme quand on précipite le sel ammoniacal au moyen du chlorure de baryum. On lave bien à l'eau.

0gr.3397 de sel séché à l'air ont perdu à 100 degrés 0.0070 $H^{2}O$ et donné 0.2658 $BaSO^{4}$.

Ces nombres correspondent à la formule :



$$C^{17}H^{7}NO^{4}{}_{Ba}^{Ba}\!>\!O + \tfrac{1}{2}H^{2}O$$

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Ba.............. | 47.32 | 47.12 |
| $H^{2}O$............ | 1.64 | 1.76 |

Avec un autre mode de préparation, on a trouvé des nombres correspondant à une plus grande teneur en baryum :

0gr.4816 séchés à 160 degrés ont donné 0.4264 $BaSO^{4}$, correspondant à 52.06 pour 100 de Ba.

Avec le *sel d'argent*, on a eu aussi des quantités variables de métal. Le nitrate d'argent donne, dans la solution du sel ammoniacal du bleu d'alizarine, un précipité floconneux vert bleuâtre, insoluble dans l'eau et à composition variable suivant son mode de préparation.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | $0^{gr}.2780$ | séchés à 100 degrés | ont donné | 0.1930 Ag. |
| 2. | $0^{gr},0642$ | — | — | 0.0297 — |

| | Trouvé. 1 | Trouvé. 2 |
|---|---|---|
| Ag............ | 69.42 | 48.25 |

### ÉTHERS DU BLEU D'ALIZARINE

En chauffant le bleu d'alizarine avec l'anhydride acétique ou avec le chlorure de benzoyle, il se forme des dérivés. Le second composé se laissant plus facilement préparer de manière à pouvoir être analysé, c'est de lui que je me suis spécialement occupé.

*Bleu d'alizarine dibenzoylé :* $C^{17}H^7NO^2(OC^7H^5O)^2$.

La matière colorante est chauffée quelques heures avec trois ou quatre fois son poids de chlorure de benzoyle à une température voisine du point d'ébullition de celui-ci. Le produit de la réaction est bouilli avec de l'eau, puis traité avec de la soude étendue et lavé à l'eau, jusqu'à ce que le liquide, provenant de la filtration, soit absolument incolore. La partie qui reste insoluble donne, par cristallisation dans la benzine, des prismes rouges, à reflet métallique verdâtre. Ils fondent à 244 degrés, se dissolvent facilement dans la benzine, mais sont insolubles dans l'alcool et dans l'eau. La soude étendue et froide ne les attaque pas : à l'ébullition on constate la coloration du bleu d'alizarine. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, à froid ou à chaud, avec une couleur rouge.

L'analyse a donné des nombres correspondant à la formule ci-dessus :

$0^{gr}.2004$ ont donné 0.5444 $CO^2$ et 0.0323 $H^2O$

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C............ | 74.54 | 74.47 |
| H............ | 3.41 | 3.53 |

### AMIDE DU BLEU D'ALIZARINE : $C^{17}H^8NO^3(NH^2)$

Le bleu d'alizarine fut chauffé à 200 degrés, environ quatre heures, avec une solution concentrée d'ammoniaque. Après refroidissement, il n'y avait pas de pression dans le tube. Son contenu fut additionné d'eau, et la partie solide lavée à l'eau bouillante. L'eau de lavage était peu colorée ; le bleu d'alizarine était donc à peu près complétement transformé. Cristallisée dans la benzine, la partie solide fut obtenue sous forme d'aiguilles bleu foncé. Le rendement était bon. Une cristallisation dans le chloroforme servit à purifier complétement le corps pour l'analyse. L'analyse 1 a été faite avec ce produit : les autres avec les cristaux provenant de la benzine :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $0^{gr}.2257$ | ont donné | 0.5792 $CO^2$ | et | 0.0726 $H^2O$ |
| 2. | $0^{gr}.1923$ | — | 0.5009 — | | 0.0587 — |
| 3. | $0^{gr}.2024$ | — | 0.5134 — | | 0.0644 — |
| 4. | $0^{gr}.2327$ | — | $20^{cc}.8$ azote à 71° C. | | |
| | | | Pression barométrique = 0.721. | | |

Ces nombres correspondent à la formule :

$$C^{17}H^{10}N^2O^3 = C^{17}H^7NO^2\left\{\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}\right.$$

c'est-à-dire à du bleu d'alizarine, dans lequel un hydroxyle est remplacé par un groupe $NH^2$.

| | Calculé. | Trouvé. 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| $C^{17}$ | 70.34 | 69.99 | 70.67 | 69.28 |
| $H^{10}$ | 3.44 | 3.57 | 3.37 | 3.56 |
| $N^{2}$ | 9.65 | 9.91 | — | — |

La formation de ce composé, renfermant 2 atomes d'azote, correspond à celle de l'alizarinamide de Libermann et Troschke (1).

$$C^{17}H^{7}NO^{2}\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + NH^{3} = C^{17}H^{7}NO^{2}\begin{cases}OH\\NH^{2}\end{cases} + H^{2}O$$

L'amide du bleu d'alizarine se distingue de l'alizarinamide, en ce qu'elle ne donne pas naissance avec les métaux à des sels.

L'amide du bleu d'alizarine cristallise en aiguilles bleu foncé, qui fondent à 255 degrés. Les cristaux se dissolvent difficilement dans la benzine froide, mais plus aisément dans la benzine chaude. Ils sont peu solubles dans l'éther, très-peu dans l'alcool et pas du tout dans l'eau. Les solutions ont une couleur bleu de ciel foncée. L'acide sulfurique concentré dissout ce corps à froid avec une couleur jaune, qui, en chauffant se fonce. L'eau y produit un précipité violet-bleu. L'acide sulfurique étendu transforme à l'ébullition le dérivé amidé en bleu d'alizarine. L'amide se dissout dans l'acide nitrique avec une couleur vert-jaune. L'ammoniaque et même la soude caustique ne la dissolvent pas, ce qui permet de la séparer facilement du bleu d'alizarine non transformé.

### ANTHRAQUINOLINE : $C^{17}H^{11}N$

Comme on l'a vu, le bleu d'alizarine chauffé avec de la poudre de zinc se transforme en une base bien caractérisée, à laquelle je donne le nom *anthraquinoline*, qui s'accorde avec les considérations développées plus loin sur sa constitution. Bien que ce soit presque le seul produit de la réaction, je ne suis pas arrivé à obtenir un bon rendement. J'arrivais environ à 5 pour 100 du poids du bleu d'alizarine mis en œuvre. De plus, il était indifférent de chauffer la matière colorante avec la poudre de zinc dans un tube, comme pour la réduction de l'alizarine, ou dans une cornue. Je donnai la préférence à celle-ci. Des cornues de verre étaient remplies jusqu'au col d'un mélange de 1 partie de bleu et 10 parties de poudre de zinc, et chauffé aussi vite et aussi fort que possible avec un bon brûleur.

La base distillait et se déposait dans le col de la cornue sous forme de masse solide cristalline. Une faible quantité se sublimait. La base renfermait des traces d'anthracène, provenant certainement des impuretés du bleu d'alizarine, et de faibles quantités de bleu sublimé et d'un produit de réduction, qui se retransforme en bleu sous l'action de l'air.

On sépare facilement la base de l'anthracène, en la dissolvant dans de l'acide chlorhydrique étendu. En la faisant cristalliser dans l'alcool, le bleu qu'elle contient reste non dissous.

Les analyses de l'anthraquinoline répondent bien à la formule $C^{17}H^{11}N$ : la densité de vapeur et les analyses des sels ont mis ce point hors de doute.

$0^{gr}.2000$ ont donné $0.6499$ $CO^{2}$ et $0.0912$ $H^{2}O$
$0^{gr}.2136$ — $0.6980$ — $0.0982$ —
$0^{gr}.4084$ — $22^{cc}.5$ azote à 13 degrés.
Hauteur barométrique = $721^{mm}$.

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| C | 89.08 | 88.62 | 89.12 |
| H | 4.80 | 5.07 | 5.10 |
| N | 6.12 | 6.16 | — |

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIII.

Pour établir le poids moléculaire de ce corps, je tentai d'abord de prendre sa densité dans la vapeur de soufre. Je vis que la température d'ébullition du soufre n'est pas assez élevée. J'eus recours, à l'exemple de Hittorf (1), pour la production d'une température plus élevée, au pentaphosphure de soufre, et opérai, d'après la méthode de V. Meyer, avec l'alliage de Wood. Au lieu de soufre, du phosphore amorphe (31 grammes) et du soufre (80 grammes), en proportions correspondant à la formule $P^2S^5$, furent mis dans un creuset et combinés à chaud. Je procédai ensuite exactement comme V. Meyer l'a indiqué, et l'opération, grâce à un bon tirage, put être menée sans incommoder. Le nettoyage du vase de verre, après chauffage, demande seul plus de soins que pour le soufre. J'y réussis le mieux en chauffant le vase du verre, suffisamment refroidi, dans la vapeur d'eau, et en le plongeant ensuite dans l'eau bouillante. Il est bon de se servir d'une capsule en porcelaine avec de l'eau distillée. Si le vase éclate, l'opération n'est pas perdue. On vérifia par le calcul le poids d'ébullition du phosphure de soufre, fixé par Hittorf à 530 degrés. Pour Zurich, où j'ai fait ces expériences, le point d'ébullition serait un peu inférieur.

Non-seulement le résultat n'aurait pas été modifié pour cela, mais les nombres n'auraient que mieux concordé. Le poids spécifique de l'alliage de Wood a été établi par le calcul à 9.051 pour 530 degrés, d'après les nombres que V. Meyer a trouvés à la température d'ébullition de l'eau :

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Substance employée | $0^{gr}.0504$ | 0.0538 |
| Poids du vase de verre | $7^{gr}.6$ | 9.0 |
| Vase de verre + métal | 272 | 278.5 |
| — après l'expérience | 127.2 | 126 |
| Hauteur de la colonne métallique. | $36^{mm}$ | $40^{mm}$ |
| Hauteur barométrique | $722^{mm}$ | $719^{mm}.3$ |

| | Calculé pour $C^{17}H^{11}N$. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Densité de vapeur | 7.93 | 8.15 | 8.21 |

Comme on le verra plus loin, M. Knecht a déterminé le poids spécifique de l'alliage de Wood dans le phosphure de soufre bouillant, et trouvé en moyenne 9.06.

L'anthraquinoline cristallise en feuilles minces ou en tables, qui se teintent facilement en brun ; sublimée, elle donne des feuillets incolores. Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle fond à 170 degrés, se sublime facilement et distille un peu plus haut que le soufre.

D'après un essai que M. Crafts a eu la bonté de faire avec son thermomètre de précision, le point d'ébullition serait à 446 degrés. Le soufre, à la hauteur barométrique moyenne de Genève, bout à 444°.3.

Les solutions d'anthraquinoline possèdent une fluorescence bleue intense, particulièrement remarquable avec le corps absolulement incolore et avec les solutions étendues.

L'anthraquinoline donne, avec les acides, une série de sels cristallisés et stables, qui, sous le rapport de la couleur et de la fluorescence, ont une grande analogie avec les sels de l'acridine. Ils sont tous jaunes et possèdent une fluorescence verte intense, que les solutions alcooliques étendues mettent surtout en relief.

L'anthraquinoline se comporte, vis-à-vis de l'iodure d'éthyle, comme une base tertiaire. On n'a pu obtenir d'anthraquinoline éthylée, mais il se forme un composé $C^{17}H^{11}N, C^2H^5I$, qui possède les caractères d'une amine et est décrit plus loin. Mêmes résultats avec l'anhydride acétique. On chauffe les deux substances quelques heures à 200 degrés. L'anthraquinoline reste inaltérée. Pour plus de sûreté, on l'a transformée en chloroplatinate et analysé ce sel. Les nombres trouvés correspondent à la formule de la base non transformée :

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXVI, p. 193.

$0^{gr}$.1291 ont donné 0.0291 de platine correspondant à 22.54 pour 100.

Calculé : 22.78 pour 100.

Vis-à-vis des agents d'oxydation l'anthraquinoline se comporte comme l'anthracène. L'acide chromique la transforme facilement en un dérivé oxygéné $C^{17}H^{9}NO^{2}$, qui, traité par la poudre de zinc et la soude étendue, donne la réaction caractéristique de l'anthraquinone.

Le *chlorhydrate d'anthraquinoline :* $C^{17}H^{11}N, HCl$, cristallisé dans l'eau, donne de petites colonnes jaunes; la solution alcoolique de la base précipitée par l'acide chlorhydrique dépose de fines aiguilles jaunes. Il se dissout très-peu dans l'eau froide, beaucoup mieux dans l'eau chaude, mais très-peu dans l'alcool :

$0^{gr}$.6917 séchés à 110 degrés ont donné 0.3780 AgCl.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Cl............ | 13.37 | 13.51 |

L'*iodhydrate d'anthraquinoline* $C^{17}H^{11}N, HI$ cristallise dans l'eau en aiguilles jaune foncé et est encore plus difficilement soluble que le chlorhydrate :

$0^{gr}$.2230 ont donné 0.1432 AgI et 0.0006 Ag.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| HI............ | 35.85 | 35.31 |

Le *sulfate d'anthraquinoline* $C^{17}H^{11}N, H^{2}SO^{4}$ se forme, en précipitant la solution alcoolique de la base avec l'acide sulfurique étendu. Il constitue des aiguilles jaunes, qui se dissolvent facilement dans l'eau bouillante, assez peu dans l'eau froide, et à peine dans l'acool :

$0^{gr}$.2620 ont donné 0.1848 $BaSO^{4}$

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $H^{2}SO^{4}$............ | 29.97 | 29.69 |

Le *sel de platine* $(C^{17}H^{11}N, HCl)^{2}PtCl^{4}$ se dépose sous forme d'aiguilles jaunes microscopiques, quand on ajoute du chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'anthraquinoline. Il est insoluble dans l'eau :

$0^{gr}$.2132 ont donné 0.0484 Pt.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Pt............. | 22.78 | 22.71 |

Le *picrate d'anthraquinoline :* $C^{17}H^{11}N, C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$ se sépare à l'état de fines aiguilles jaunes, quand on mélange les solutions alcooliques de la base et d'acide picrique. Ils ne se dissolvent pas dans l'eau et à peine dans l'alcool. L'ammoniaque les détruit.

$0^{gr}$.3636 ont donné 0.1977 picrate d'ammoniaque et 0.1806 de base.
$0^{gr}$.9864 — 0.5340 picrate d'ammoniaque.

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Acide picrique............ | 50.00 | 50.05 | 50.40 |
| Base.................... | 50.00 | 49.70 | — |

*Anthraquinoline* et *iodure d'éthyle.* — L'anthraquinoline et l'iodure d'éthyle furent chauffés dans un tube de verre fermé à la lampe, au bain-marie environ une heure.

Il se produisit une masse jaune de cristaux.

Recristallisés dans l'alcool ou dans l'eau, ceux-ci se transformèrent en aiguilles jaunes d'or. Elles sont très-solubles dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide. Elles se dissolvent également dans l'alcool. Les solutions sont jaunes et possèdent une fluorescence verte intense :

$0^{gr}$.1348 ont donné 0.0822 AgI.

| | Calculé pour $C^{17}H^{11}N,C^2H^5I$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| I............ | 32.99 | 32.95 |

Pour constater si, à une température plus élevée, il ne se formait pas un composé plus riche en carbone, la base fut chauffée avec l'iodure d'éthyle pendant douze heures à 150 degrés. Les propriétés des cristaux ainsi obtenus étaient les mêmes que plus haut, et l'analyse du reste le confirme :

0gr.254 ont donné 0.1562 AgI.

| | Trouvé. |
|---|---|
| I............ | 32.79 |

L'ammoniaque ou un alcali ne donne pas de précipité dans la solution aqueuse de ces cristaux. Au contraire, en les traitant par l'oxyde d'argent, et en évaporant la solution, on obtient des cristaux jaunes très-solubles. Cette réaction montre que, par l'action de l'iodure d'éthyle, on obtient une amine et non de l'anthraquinoline éthylée.

QUINONE DE L'ANTHRAQUINOLINE : $C^{17}H^9NO^2$

Pour transformer l'anthraquinoline en quinone correspondante, on l'oxyde exactement comme l'anthracène.

La base fut dissoute dans l'acide acétique glacial, et on ajouta peu à peu dans la cornue deux à trois fois son poids d'acide chromique. Il est bon d'introduire l'acide chromique dans un tube passant dans la cornue et renfermant un cône de platine dans un étranglement ménagé sur sa longueur. L'acide acétique, en arrivant à l'ébullition, dissout peu à peu l'acide chromique, qui se rend de même dans la cornue.

En suivant cette marche, on transforme l'anthraquinoline en quinone rapidement, et presque avec le rendement théorique. Le liquide vert est versé dans l'eau, et la quinone se sépare en fines aiguilles, soit immédiatement, soit après refroidissement de la liqueur.

Une cristallisation dans la benzine donne un produit pur, dont l'analyse a fourni des nombres correspondant à la formule $C^{17}H^9NO^2$ :

0gr.2250 ont donné 0.6503 $CO^2$ et 0.0781 $H^2O$.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C............ | 78.74 | 78.82 |
| H............ | 3.49 | 3.50 |

La quinone de l'anthraquinoline cristallise et se sublime en prismes ou en aiguilles jaunes, fondant à 185 degrés. Insoluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool, et très-facilement dans la benzine. Elle ne se dissout pas dans les alcalis, mais, en présence de poudre de zinc, elle se dissout dans la soude étendue, comme l'anthraquinone. La couleur de cette dissolution est rouge et intense comme celle de l'anthraquinone ; la nuance rouge des solutions concentrées tourne au violet. A l'air, la quinone se dépose de ses solutions alcalines.

La quinone a encore un caractère alcalin, mais moins marqué que l'anthraquinoline, quoique plus net que celui du bleu d'alizarine. La poudre de zinc la retransforme en anthraquinoline.

Vis-à-vis des réactifs, la nouvelle quinone montre la même résistance que l'anthraquinone. L'acide chromique en solution acétique ne l'attaque que très-difficilement. A 100 degrés, l'acide sulfurique est encore sans action ; plus haut, il se forme des sulfacides. Ceux-ci ne peuvent servir, comme pour la synthèse de l'alizarine, à repasser de la quinone au bleu d'alizarine, car celui-ci ne résiste pas à l'action de la soude caustique à haute température.

Les essais tentés pour décomposer la quinone par la chaux sodée et obtenir de la quinoline n'ont pas donné de résultats, par suite du manque de matière première.

### SELS DE LA QUINONE

Comme on l'a mentionné déjà, ils ne sont pas stables. Le plus facile à préparer est le picrate.

Le *picrate* $C^{17}H^9NO^2, C^6H^2(NO^2)^3OH$ est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes, en mélangeant des solutions alcooliques de la quinone et d'acide picrique. Il se dissout difficilement à froid dans l'alcool et la benzine ; mieux à chaud :

0gr.3746 ont donné 0.2001 de quinone et 0.1918 de picrate d'ammoniaque.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Quinone | 3.10 | 53.42 |
| Acide picrique | 46.92 | 46.58 |

Le *chlorhydrate* $C^{17}H^9NO^2, HCl$ cristallise à froid sous forme d'aiguilles jaunes de soufre, quand on dissout la quinone dans de l'acide chlorhydrique concentré et pur.

Il se dissout difficilement dans l'eau et se détruit peu à peu par les lavages. Pour l'analyse, on prépare ce sel comme le composé correspondant du bleu d'alizarine. On introduit de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de la quinone dans le toluène. Il se sépare des aiguilles jaunes, qui sont lavées au toluène et séchées sur la chaux jusqu'à avoir un poids constant :

0gr.4774 ont donné 0.2285 AgCl.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Cl | 11.84 | 12.01 |

La *combinaison avec le chlorure de platine* $2C^{17}H^9NO, HCl + PtCl^4$ se dépose, quand on ajoute du chlorure de platine à une solution de quinone dans l'acide chlorhydrique concentré, sous forme de précipité cristallin, d'un jaune clair.

Après un lavage à l'eau chaude, on a trouvé une teneur en platine, qui montre une décomposition partielle.

0gr.1732 ont donné 0.0348 Pt.

| Calculé. | Trouvé. |
|---|---|
| 21.2 | 20.2 |

### CONSTITUTION DU BLEU D'ALIZARINE ET DE L'ANTHRAQUINOLINE

Pour établir la constitution des corps décrits plus haut, nous présenterons les considérations suivantes, qui semblent presque décisives :

1° Le bleu d'alizarine donne facilement, et en grande quantité, de l'acide phtalique. Il est donc un dérivé de l'anthracène, dans lequel les atomes d'hydrogène d'un noyau benzique ne sont pas remplacés par d'autres éléments.

2° Le bleu d'alizarine, d'après la composition du composé benzoylé, renferme deux groupes *hydroxyle*.

3° Le bleu d'alizarine possède les caractères des dérivés de l'anthraquinone. L'action de la poudre de zinc et de la soude, ainsi que sa réduction en anthraquinoline, en font foi.

4° Le bleu d'alizarine a le caractère d'une base. Il ne peut donc être un dérivé nitré, ni un azodérivé.

5° Le corps obtenu par l'action de la poudre de zinc sur le bleu d'alizarine, est une base tertiaire.

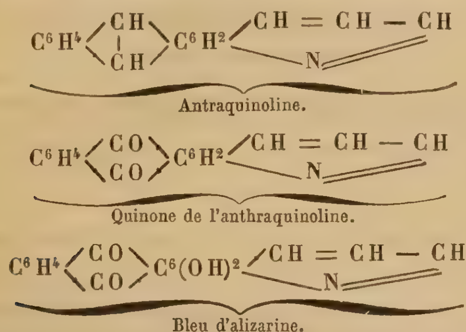
6° Cette base donne, par oxydation, une quinone, qui par ses caractères correspond à l'anthraquinone.

Dans l'oxydation, la molécule complexe, qui dérive de la glycérine, se montre assez stable.

7° La synthèse du bleu d'alizarine, au moyen d'un dérivé nitré et de la glycérine, montre une analogie évidente avec la synthèse de la quinoline, faite par Kœnig, en partant de l'allylaniline (1).

Dans les deux cas, un corps azoté de la série aromatique avec la glycérine ou l'iodure d'allyle, donne un corps plus riche de 3 atomes de carbone, et possédant le caractère d'une base tertiaire stable.

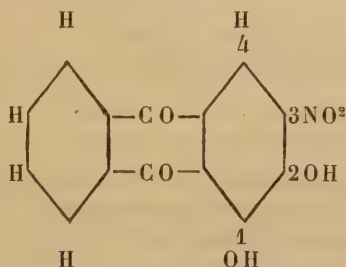
Les considérations précédentes permettent d'admettre, avec raison, que le bleu d'alizarine a une constitution analogue à celle de la quinoline. La base dérivant du bleu est, d'après cela, la quinoline de l'anthracène, et nous arrivons aux formules suivantes :



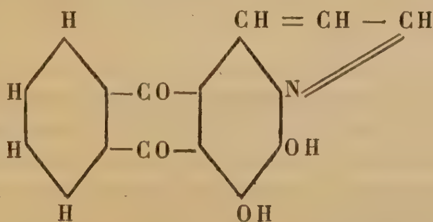

Je crois qu'on est en droit de considérer comme exacte, avec une assez grande probabilité, la constitution assignée par ces formules.

Une preuve qui milite encore en leur faveur, provient de la position des hydroxyles et du groupe caractéristique de la quinoline, qui se trouve bien établie. On sait que l'alizarine renferme, d'après Bæyer et Caro, les hydroxyles dans les positions 1, 2, et la purpurine dans les positions 1, 2, 4.

D'après les observations de Caro (2), la β nitroglycérine ne se transforme pas en purpurine, comme l'α nitroalizarine, quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique. Mais, puisque les deux nitroalizarines isomères donnent de l'acide phtalique par oxydation, la β nitroalizarine doit avoir la constitution suivante :




Le bleu qui dérive de cette nitroalizarine doit aussi renfermer l'azote à la place 3, et on arrive pour le bleu d'alizarine à la formule :




(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 453.

(2) Communication particulière.

Celle de l'anthraquinoline et de sa quinone en dérivent tout naturellement.

Le mode de formation du bleu d'alizarine, dans la réaction de Prudhomme, présente une relation évidente avec l'interprétation de Kœrner pour celui de la quinoline : l'azote et le groupement hydrocarboné, provenant de la glycérine, doivent se trouver dans des positions voisines ; puisque les places 1 et 2 sont occupées par les hydroxyles de l'alizarine.

---

# LES ALCALOIDES DES VERATRUMS

(DEUXIÈME PARTIE) (1)

## Les alcaloïdes de veratrum album.

Par C.-R. ALDER WRIGHT, D. Sc. (Lond.), et A.-P. LUFF.

### § 1. MANIÈRE D'ISOLER LES ALCALOIDES CONSTITUANTS

Bien que de nombreux chimistes et pharmaciens aient partiellement examiné les alcaloïdes contenus dans le *Veratrum album* et dans d'autres espèces alliées (*V. viride, V. lobelianum*, etc.), on ne connaît que très-peu les caractères chimiques des corps isolés; dans beaucoup de cas les extraits n'ont pas été analysés, aussi leur identité et leur homogénéité laissent-ils place à des doutes considérables.

En 1819, Pelletier et Caventou (2) ont extrait des racines de *V. album* un corps alcaloïdal sternutatoire, qu'ils paraissent avoir regardé comme identique avec la substance que l'on extrait des graines de *V. Sabadilla* et qui est connue sous le nom de *veratria*, ainsi qu'avec le principe actif du *Colchicum autumnale*. E. Simon a montré, en 1837 (3), que le *V. album* contient, avec ce que l'on appelle la *veratria*, une base à laquelle il a donné le nom de *jervine*, facilement cristallisable dans l'alcool et caractérisée en ce qu'elle forme un sulfate très-insoluble. Cette jervine a été analysée par Will (4) qui a obtenu les nombres suivants (recalculés d'après les données primitives) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eau de cristallisation dans la base cristallisée..... | 6.88 | | 6.88 |
| Carbone dans la base desséchée à 100 degrés...... | 74.91 | | 74.55 |
| Hydrogène.......................................... | 9.57 | | 9.74 |
| Azote (estimé en volume) ......................... | | 5.38 | |
| Platine dans le sel de platine ..................... | 14.33 | | 14.55 |

De ces nombres il a déduit la formule $C^{60}H^{45}N^2O^5$ ($C = 6$, $O = 8$), pour laquelle ces derniers chimistes, à la suite de Gerhardt, ont substitué $C^{30}H^{26}N^2O^3$.

Cette même base cristallisable non sternutatoire a été aussi regardée par Peugnet, C.-L. Mitchell et d'autres comme existant dans le *V. viride;* récemment Tobien (5) a montré qu'elle est aussi contenue dans le *V. lobelianum*.

Cependant Tobien a été conduit, par ses analyses, à une formule différant considérablement de celle déduite des nombres de Will, à $C^{27}H^{47}N^2O^8$, le chlorhydrate étant $C^{27}H^{47}N^2O^8, HCl$.

D'autre part, l'identité de la jervine du *V. viride* avec la base de Simon a été niée par Bullock et d'autres, par quelques-uns desquels le mot de *viridine* a été appliqué à l'alcaloïde cristallisable de *V. viride*. Cependant, parmi les investigateurs qui ont traité ce sujet, il y

---

(1) Voir, pour la première partie, *Moniteur scientifique*, livr. 449, mai 1879, p. 508.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XIV, p. 69

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. XLI, p. 569.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXV, p. 116.

(5) Dissertation inaugurale, Dorpat, 1877 ; *the Pharmaceutical Journal and Transactions*, 13 avril 1878, p. 808 ; *Moniteur scientifique de Quesneville*, livr. 445, janvier 1879, p. 54.

en a peu qui aient opéré de manière à inspirer confiance dans la pureté et l'homogénéité de leurs produits; de plus, les substances examinées n'ont jamais été analysées ni séparées en fractions de caractère constant, et, d'autre part, elles n'ont jamais été traitées de manière à empêcher qu'elles fussent des mélanges de plusieurs substances. Il est donc évident que la parenté des constituants cristallisables alcaloïdaux de ces différentes espèces est toujours question pendante; tandis que les résultats obtenus dans la partie I avec le *V. Sabadilla* rendent probable que la veratria de *V. album* (nommée vératralbine par quelques-uns) et celle de *V. viride* (quelquefois distinguée par le nom de vératroïdine) soient des mélanges difficilement cristallisables ou non cristallins.

Voici les expériences que nous avons faites pour jeter quelque lumière sur cette question. 27 *lbs* (environ 12 kilogrammes) de racines desséchées, broyées, de *V. album*, provenant de MM. Hopkin et Williams, ont été percolés avec 4 gallons d'alcool contenant 60 grammes d'acide tartrique (0.5 pour 100 du poids des racines) et plusieurs gallons d'alcool plus inacidulé (*more inacidulated*); les percolateurs fonctionnaient par séries, la liqueur faible d'un lot partiellement épuisé servant à en laver un plus récent, et ainsi de suite; le but de cette disposition était d'obtenir une liqueur aussi concentrée que possible et de diminuer ainsi les chances d'altération par exposition continue à la chaleur, pendant l'évaporation de l'alcool. La liqueur percolée, concentrée jusqu'à un petit volume par distillation, était alors mélangée avec de l'eau, séparée — par expression — de la résine qui se formait; elle était légèrement alcalinisée avec de la soude caustique et agitée plusieurs fois avec son volume d'éther; la solution éthérée était séparée et agitée avec de l'acide tartrique aqueux, puis l'éther était employé de nouveau.

On obtenait ainsi une solution acide de tartrates d'alcaloïdes, tandis que des matières résineuses, etc., restaient dissoutes dans l'éther. Après sept ou huit traitements, l'éther n'absorbait guère plus de quantité appréciable de matière alcaloïdale, et l'alcool amylique n'en dissolvait pas; une notable quantité d'une substance alcaloïdale brune, floconneuse, était cependant suspendue dans le liquide aqueux; cette matière était rassemblée sur un filtre de calicot et purifiée par solution dans l'acide acétique, filtration séparant la matière résineuse non dissoute et précipitation à la soude; le précipité brunâtre, gélatineux, était égoutté, lavé et desséché; il se dissolvait alors dans l'alcool bouillant, à l'exception de quelques flocons semblables à de l'humus, insolubles dans les acides; la solution filtrée déposait par le refroidissement des cristaux presque blancs, dont les liqueurs-mères ont donné un peu plus par évaporation spontanée, avec une petite quantité de matière basique amorphe, facilement soluble dans l'alcool froid. Nous désignerons plus loin ces cristaux par le nom de *fraction* 1.

La solution brute, acide, de tartrate, obtenue au moyen du premier extrait éthéré, a été ensuite précipitée par la soude caustique et agitée de nouveau avec de l'éther frais en beaucoup plus petite quantité que d'abord; une partie s'est ensuite dissoute, tandis qu'une quantité considérable est restée insoluble, même après deux ou trois traitements de ce genre à l'éther. Pour enlever tous les constituants plus solubles retenus mécaniquement, la portion non dissoute a été dissoute dans l'acide tartrique et traitée de nouveau par la soude et l'éther; nous emploierons l'expression de *fraction* 2 pour désigner la substance qui est alors restée sans se dissoudre. La solution éthérée ainsi obtenue a déposé, par évaporation spontanée, une certaine quantité de cristaux, *fraction* 3, dont les liqueurs-mères se sont desséchées en une masse visqueuse ressemblant à du miel : *fraction* 4.

Ainsi a été effectuée une première et grossière séparation de constituants alcaloïdaux, séparation basée sur leurs différentes solubilités dans l'éther, ou dans l'éther contenant des matières résineuses, alcaloïdes plus solubles, etc., en solution. Les fractions 1, 2 et 3 étaient plus ou moins cristallines, tandis que la fraction 4 était complétetement amorphe; cette dernière fraction contenait tous les constituants alcaloïdaux sternutatoires; aucune des trois premières ne produisait la provocation particulière à éternuer qui caractérise la veratria.

En continuant à opérer sur ces différentes fractions, nous avons trouvé que, bien qu'aucune ne fût pure et homogène, un alcaloïde prédominait dans chacune d'elles.

La fraction 1 consistait presque entièrement en un alcaloïde bien cristallisé, $C^{29}H^{43}NO^{7}$, que nous proposons d'appeler, provisoirement du moins, *pseudojervine,* car, s'il rappelle la jervine à plusieurs égards, il en diffère notablement en beaucoup de points.

La fraction 2 contenait de la pseudojervine et de la jervine (représentée, quand elle était pure, d'après ce que nous avons trouvé, par $C^{26}H^{37}NO^{3}$), mais consistait surtout en une base amorphe, probablement indiquée par la formule $C^{23}H^{43}NO^{5}$.

La fraction 3 consistait en jervine, avec une petite quantité d'une troisième base cristallisable, $C^{26}H^{43}NO^{2}$, donnant avec l'acide sulfurique une réaction colorée, très-différente de celle de la jervine.

La fraction 4 contenait une petite quantité de jervine et au moins deux alcaloïdes incristallisables, dont l'un, tout en ne se trouvant qu'en petite quantité, est le principal ingrédient sternutatoire, et est très-probablement identique avec la vératrine (de Couerbe) provenant du *V. Sabadilla*, car il forme de l'acide vératrique par saponification, tandis que l'autre est la base amorphe que je viens de signaler comme étant probablement indiquée par $C^{28}H^{43}NO^{5}$.

La quantité totale de matières alcaloïdales, obtenue au moyen des 12 kilogrammes de racines desséchées, était environ de 50 grammes ou 0.42 pour 100. Plus de la moitié consistait en bases non cristallines ; le produit sternutatoire constituant la fraction 4 pesait de 6 à 7 grammes, et la base amorphe de la fraction 2 près de 20 grammes. La jervine totale pesait environ de 16 à 17 grammes, la pseudojervine de 4 à 5 grammes, et il y avait environ 3 grammes de la troisième base cristallisable (que nous proposons d'appeler *rubijervine*). Cependant, comme ces bases étaient plus ou moins mélangées dans les différentes fractions, les quantités de subsnces pures, séparées en dernier lieu les unes des autres, étaient loin d'être égales à la quantité totale présente.

## § 3. EXAMEN DE LA FRACTION 3

Les résultats obtenus par l'examen ultérieur de cette fraction sont décrits les premiers, parce qu'ils jettent quelque lumière sur ceux obtenus avec les autres fractions. Les cristaux qui se sont séparés de l'éther, comme il vient d'être décrit, n'étaient que peu solubles dans ce dissolvant, quand ils y étaient bien lavés, mais ils se dissolvaient beaucoup plus facilement dans l'éther contenant en solution les bases amorphes qui constituaient la fraction 4. Comme première expérience, ces cristaux ont été analysés avec ceux obtenus par recristallisation de la fraction 1 ; on a alors observé les nombres et les propriétés suivantes, montrant clairement la non identité :

| | Fraction 1. | Fraction 3. | |
|---|---|---|---|
| Eau de cristallisation dans les cristaux desséchés à l'air | 0.92 | 5.81 | 5.27 |
| Carbone dans la base desséchée à 100°. | 67.86 | 75.99 | |
| Hydrogène | 8.75 | 10.09 | |
| Point de fusion (corrigé) | 280 degrés. | 231 degrés. | |
| Effet de l'agitation avec de l'acide sulfurique dilué | S'est dissoute en une solution claire déposant, par le repos, des cristaux qui, après séparation de l'excès d'acide par le filtre à pompe, étaient très-peu solubles dans l'eau froide, mais facilement solubles dans l'eau bouillante. | Ne s'est pas dissoute, mais est devenue un magma *semi-gélatineux*, indistinctement cristallin qui, après avoir été séparé de l'excès d'acide par le filtre à pompe, était presque insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Le liquide filtré acide contenait un peu d'une base différente (rubijervine). | |

La fraction 3 concorde donc suffisamment bien par ses caractères généraux et ses nombres analytiques, avec la jervine de Simon, pour indiquer que le même alcaloïde, dans un

état plus ou moins pur, constituait la majorité du produit de Simon et de la fraction 3, tandis que la fraction 1 consistait principalement en un alcaloïde entièrement différent.

Pour obtenir isolément les constituants de la fraction 3 aussi purs que possible, nous avons fait digérer, avec de l'acide sulfurique dilué et chaud, les cristaux provenant de l'éther; ensuite le magma semi-gélatineux a été complétement égoutté et lavé, puis suspendu dans l'eau bouillante et jeté de nouveau sur le filtre. Cette dernière liqueur filtrée ne contenait guère de quantité appréciable de matière en solution, ce qui montre clairement que le sulfate alcaloïdal est très-peu soluble même dans l'eau bouillante. La base a été régénérée de ce sulfate insoluble, par ébullition avec de l'alcool et du carbonate de sodium. Le liquide filtré a déposé, en refroidissant, des cristaux floconneux, blanc clair, qui ont donné les nombres suivants :

*Spécimen I.* — Base préparée comme il vient d'être décrit et cristallisée dans l'alcool.

0gr.5165 de base desséchée à l'air ont perdu, à 100 degrés, 0.0325
0gr.256 de base desséchée ont donné 0.709 de $CO^2$ et 0.220 de $H^2O$.

*Spécimen II.* — Spécimen I reconverti en sulfate par trituration dans un mortier, avec de l'acide sulfurique dilué, et, après filtration et lavage, régénéré au moyen du carbonate de sodium et de l'alcool. (Il ne s'est séparé ainsi que des traces de base soluble dans l'acide sulfurique.)

0gr.4850 de cristaux desséchés à l'air ont perdu, à 100 degrés, 0gr.0360.
0gr.2575 de base desséchée à 100 degrés ont donné 0.7150 de $CO^2$ et 0.219 de $H^2O$.
0gr.399 brûlés avec de la chaux sodée ont donné, par titrage 0.0133 d'azote; par conversion en sel de platine, 0.093 de Pt.

*Spécimen III.* — Obtenu par évaporation spontanée des liqueurs-mères provenant du spécimen II.

0gr.3740 ont perdu à 100 degrés 0.0255.

Ces nombres concordent bien avec la formule $C^{26}H^{37}NO^3, 1\,{}^1/_2 H^2O$, mais il est très-probable que les cristaux contenaient réellement $2H^2O$ et que l'insuffisance d'eau de cristallisation provient de ce qu'un peu de base anhydre s'est séparé dans l'alcool chaud ou concentré. (Voir ci-dessous § 4.)

| Calculé pour | Trouvé. I. | Trouvé. II. | Trouvé. III. |
|---|---|---|---|
| $C^{26}H^{37}NO^3, 1\,{}^1/_2 H^2O$ | 6.29 | 7.42 | 6.82 |

| | Calculé. | | Trouvé. I. | Trouvé. II. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^{26}$ | 312 | 75.91 | 75.53 | 75.73 | |
| $H^{37}$ | 37 | 9.00 | 9.54 | 9.45 | |
| N | 14 | 3.41 | .... | 3.33 | 3.29 |
| $O^3$ | 48 | 11.68 | .... | .... | |
| | 411 | 100.00 | | | |

Le sel d'or a donné les nombres suivants. Il a été précipité d'une solution de la base dans l'acide chlorhydrique très-dilué, par addition de chlorure d'or; il était distinctement cristallin; il ne devenait anhydre qu'à 100 degrés et lentement.

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.428 de sel desséché à l'air ont perdu, à 100 degrés, 0.0125 | = | 2.92 |
| Calculé pour $C^{26}H^{37}NO^3$, HCl, $AuCl^3$, $H^2O$ | = | 2.34 |
| 0gr.4155 de sel desséché ont donné 0.1065 de Au | = | 25.63 |
| Calculé pour $C^{26}H^{37}NO^3$, HCl, $AuCl^3$ | = | 26.13 |

En triturant la base avec de l'acide chlorhydrique dilué, nous avons obtenu un magma de cristaux très-peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition; la solubilité était diminuée par la présence de l'acide chlorhydrique libre. Ce magma s'est dissous dans l'acide acé-

tique; la solution formait, avec la solution de nitrate de potassium, un précipité très-insoluble de nitrate.

Nous avons trouvé que les points de fusion, corrigés, des différents spécimens de base étaient à

| | | | |
|---|---|---|---|
| Spécimen | I. | 231 degrés, | avec un léger brunissement préalable. |
| — | II. | 237 — | sans brunissement préalable. |
| — | III. | 231 — | avec un léger brunissement préalable. |

La masse fondue était, dans chaque cas, beaucoup plus foncée que la substance primitive; elle était distinctement brunie.

La base $C^{26}H^{37}NO^{3}$, ainsi obtenue, concordait bien, par tous ses caractères, avec la jervine de Simon et Will; elle donnait, avec l'acide sulfurique concentré et froid, la réaction particulière ordinairement attribuée à la jervine, c'est-à-dire qu'elle se dissolvait en un liquide jaune devenant rapidement et tour à tour jaune, jaune brunâtre et de la teinte brun verdâtre particulière, obtenue quand on mélange un peu de solution âgée de ferrocyanure de potassium avec du perchlorure de fer.

Après un repos de quelque durée, dépendant de l'humidité de l'atmosphère, etc., il se développe une teinte verte ; quand on n'emploie qu'un morceau de base cristallisée et une goutte ou deux d'acide dans une capsule de porcelaine blanche, le vert paraît d'abord aux coins et s'étend jusqu'à ce que le tout soit vert foncé. De grandes quantités dans un tube d'essai ne deviennent vertes qu'après quelques heures de repos, mais la nuance verte se développe tout de suite quand on dilue légèrement avec de l'eau le liquide brun verdâtre qui est formé après un repos d'une heure ou deux; la teinte devient successivement vert-olive, vert de chrome foncé et finalement vert émeraude, au fur et à mesure que l'on ajoute plus d'eau. Avec plus d'eau la teinte devient plus claire, et l'on obtient finalement un liquide presque incolore avec quelques flocons jaune brunâtre en suspension.

Cependant, cette réaction colorée particulière n'est pas limitée à la jervine; la pseudojervine, décrite ci-dessous, forme exactement les mêmes teintes, tandis que les autres constituants alcaloïdaux donnent, avec l'acide sulfurique froid, des solutions jaunes devenant rapidement jaune brun, brun, brun rougeâtre et finalement plus ou moins rouges et, sous ce rapport, sont plus analogues à la vératrine et à la cévadine (partie I), qui forment, avec l'acide sulfurique, des solutions jaunes passant rapidement au jaune foncé, au jaune brunâtre, au noyer, à l'écarlate terne et au rouge sang foncé. Ces deux alcaloïdes ne peuvent être distingués l'un de l'autre par la couleur transmise seulement, mais ils sont différenciés en ce que la cévadine donne une solution rouge à fluorescence verte, tandis que la vératrine (de Couerbe) ne donne pas de fluorescence.

Qu'on laisse reposer pendant quelques heures pour qu'il y ait absorption d'humidité, ou qu'on ajoute à la solution rouge sang une petite quantité d'eau, la coloration se transforme, dans chaque cas, en une agréable nuance cramoisie ou magenta, qui persiste pendant plusieurs semaines.

Le liquide acide séparé par filtration du sulfate de jervine, que nous avons obtenu en traitant la fraction 3 par l'acide sulfurique dilué, contenait un alcaloïde différant entièrement de la jervine, bien que s'en rapprochant probablement beaucoup. Le liquide a été traité par un léger excès de soude caustique et le précipité égoutté et lavé. En cet état, ce dernier s'est complétement dissous dans quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, sans laisser trace de sulfate de jervine non dissous. La solution a déposé, au repos, des cristaux facilement solubles dans l'eau chaude ou dans l'eau froide acidulée d'acide sulfurique, mais moins facilement dissous par l'eau froide exempte d'acide.

La base libre, après cristallisation dans l'alcool, était anhydre. Elle se dissolvait facilement dans l'acide chlorhydrique dilué ; un magma de cristaux facilement solubles dans l'eau se formait quand on employait, au lieu d'acide dilué, une goutte ou deux d'acide un peu plus concentré. Il se dissolvait, dans l'acide sulfurique concentré, en un liquide jaune clair devenant successivement jaune foncé, jaune brunâtre et rouge sang brunâtre, puis

virant en plusieurs heures au pourpre brunâtre. Dilué légèrement avec de l'eau, le liquide rouge sang brunâtre est devenu successivement cramoisi, pourpre, lavande foncé, violet foncé et en dernier lieu indigo clair.

Les nombres suivants ont été obtenus :

0gr.2330 de base desséchée à 100 degrés ont donné 0.6620 de $CO^2$ et 0.2285 de $H^2O$.
0gr.3520 de base brûlée avec de la chaux sodée ont donné, par titrage 0.01165 de N, et, par le sel de platine, 0.0835 de Pt.

| | Calculé. | | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| $C^{26}$............ | 312 | 77.81 | 77.48 | |
| $H^{43}$............ | 43 | 10.72 | 10.89 | |
| N............. | 14 | 3.49 | 3.31 | 3.38 |
| $O^2$............ | 32 | 7.98 | ..... | |
| $C^{26}H^{43}NO^2$...... | 401 | 100.00 | | |

Le sel d'or a formé un précipité jaune clair, indistinctement cristallin, insoluble, dont :

0gr.2215 desséchés à 100 degrés, ont donné 0.0595 de Au...... = 26.86 pour 100.
Calculé pour $C^{26}H^{42}NO^2$, HCl, $AuCl^3$........................ = 26.49 —

La base cristallisée fondait presque exactement à la même température que la jervine, 236 degrés étant le point de fusion corrigé des cristaux les plus purs et 228 degrés celui fourni par une petite quantité de cristaux moins purs obtenus par évaporation spontanée de leurs liqueurs-mères alcooliques.

Cette base et la jervine sont probablement connexes, attendu qu'elles se rencontrent ensemble et que leurs formules ne sont pas très-différentes ; d'autre part elles donnent, avec l'acide sulfurique, des réactions chromatiques différentes ; c'est pourquoi nous proposons de distinguer provisoirement la base $C^{26}H^{43}NO^2$ par le nom de *rubijervine,* c'est-à-de la dire signaler comme l'alcaloïde analogue à la jervine, qui donne une couleur rouge avec l'acide sulfurique.

Ni la jervine, ni la rubijervine, lorsquelles sont parfaitement exemptes d'autre matière alcaloïdale plus facilement soluble dans l'éther, n'est facilement dissoute par l'éther, bien qu'il se dissolve un peu de chacun de ces alcaloïdes, lorsqu'on agite avec le mélange une solution d'un sel quelconque et un peu de soude caustique ; si cependant la jervine ou la rubijervine est mélangée avec les alcaloïdes plus solubles constituant la fraction 4, l'éther les dissout beaucoup plus facilement. C'est ce qui a lieu aussi avec la pseudojervine ; mais dans aucune circonstance, la solubilité de cette dernière dans l'éther est beaucoup moindre que celle ou de la jervine ou de la rubijervine.

### § 3. Examen de la fraction 3

Les cristaux bruts, obtenus comme il a été décrit plus haut, ont formé, quand ils ont été recristallisés dans l'acool chaud, une masse d'un blanc de neige, ressemblant beaucoup à la jervine en apparence, mais fondant à une température beaucoup plus élevée (280 degrés corrigé). Cette masse donnait, avec l'acide sulfurique concentré et froid, une succession de couleurs presque les mêmes que celles présentées par un spécimen de jervine pure essayé côte à côte, mais présentait à certaines phases une nuance plus rouge ou plus brune, ce qui donnait à penser qu'une petite quantité de quelque chose (probablement de la rubijervine), donnant une coloration rouge, était mélangée avec un corps donnant la réaction chromatique de la jervine ; il a été trouvé plus tard qu'en effet un tel mélange se trouvait là.

Traités par l'acide sulfurique chaud considérablement dilué, ces cristaux se sont presque complétement dissous, ne laissant qu'une petite quantité de sulfate de jervine ; la solution a déposé par le repos des cristaux qui, après égouttage de la liqueur-mère acide, se dissolvaient difficilement dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude. La solution de sulfate ainsi débarrassée pratiquement de jervine a été précipitée par la soude, et le

précipité lavé et égoutté a été remué avec de l'acide chlorhydrique dilué en très-léger excès.

Il s'est ainsi formé un magma cristallin qui, après égouttage de la liqueur-mère, n'était que peu soluble dans l'eau même chaude, mais se dissolvait beaucoup plus facilement dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate resté non dissous après lavage à l'eau chaude a été bouilli avec de l'alcool et du carbonate de sodium; la base qui a été cristallisée dans les liqueurs alcooliques a été reconvertie en chlorhydrate et versée sur le filtre-pompe, ce qui avait pour objet de la débarrasser de toutes traces qui pouvaient y adhérer, de toute autre base formant un chlorhydrate plus soluble, mais retenues mécaniquement.

Au moyen d'alcool et de carbonate de sodium, la base a été finalement régénérée du chlorhydrate et obtenue en cristaux dont l'aspect rappelait celui de la jervine et qui donnaient précisément la même réaction chromatique avec l'acide sulfurique.

Desséchés à l'air, ces cristaux étaient anhydres et fondaient à 299 degrés (corrigé); ils brunissaient pendant la fusion, mais pas perceptiblement auparavant. Les nombres suivants ont été obtenus.

I. Base la plus pure préparée comme il vient d'être décrit :

0gr.2045 ont donné 0.161 de $H^2O$ et 0.505 de $CO^2$.
0gr.3325, brûlés avec de la chaux sodée, ont donné 0.065 de Pt.

II. Spécimen de base retenant encore une petite quantité de rubijervine (après traitement avec l'acide sulfurique pour séparer la jervine, mais avant conversion en chlorhydrate pour séparer le rubijervine) :

0gr.258 ont donné 0.642 de $CO^2$ et 0.208 de $H^2O$.

| | Calculé. | | Trouvé. I. | Trouvé. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C^{20}$ | 348 | 67.31 | 67.35 | 67.86 |
| $H^{43}$ | 43 | 8.32 | 8.75 | 8.95 |
| N | 14 | 2.71 | 2.77 | .... |
| $O^7$ | 112 | 21.66 | | |
| $C^{29}H^{43}NO^7$ | 517 | 100.00 | | |

0gr.1925 de sel d'or du spécimen I, desséchés à 100 degrés, ont donné 0gr.0445 de Au .................... = 23.11 pour 100.
Calculé pour $C^{29}H^{43}NO^7, HCl, AuCl^3$...... = 22.90 —

Le chlorhydrate cristallin, desséché à l'air, contenait $C^{29}H^{43}NO^7, HCl, 2H^2O$:
0gr.4115, desséchés à 100 degrés ont perdu 0.0325. = 7.90 pour 100.
Calculé .......................................... = 6.10 —

Nous proposons d'appeler cette base pseudojervine, en raison de sa similitude partielle avec la jervine.

Les liqueurs-mères, desquelles le chlorhydrate cristallin de pseudojervine s'était séparé, comme il vient d'être décrit, ont été précipitées par la soude caustique, desséchées et lavées, puis triturées avec un léger excès d'acide chlorhydrique.

Une petite quantité de chlorhydrate de pseudojervine a été ainsi obtenue en cristaux. Le liquide légèrement acide qui s'en égouttait contenait trop peu d'alcaloïde en solution pour qu'il fût possible de séparer parfaitement la rubijervine pure; mais ce qui montre clairement que cette base se trouvait réellement en petite quantité, ce sont les nombres suivants, obtenus à l'analyse du mélange de pseudojervine et de rubijervine précipité par la soude et cristallisé dans un petit volume d'alcool :

| | PSEUDOJERVINE | RUBIJERVINE | BASES MÉLANGÉES ET EXAMINÉES |
|---|---|---|---|
| Carbone dans la base libre..... | 67.31 | 77.81 | 69.85 |
| Hydrogène dans la base libre... | 8.32 | 10.72 | 9.60 |
| Or dans le sel d'or............ | 22.90 | 26.49 | 24.48 |
| Point de fusion (corrigé) ...... | 299° | 236° | 268° |

Ce qui concourt à la même démonstration, c'est aussi cette circonstance que la série de couleurs donnée, avec l'acide sulfurique, par ce mélange, ne pouvait pas être distinguée de celle fournie par un mélange de pseudojervine et de rubijervine pures, dans lequel la première prédominait un peu.

D'après ces résultats, il est évident que la fraction 1 consistait essentiellement en pseudojervine et qu'il y avait aussi une petite quantité de jervine et de rubijervine; la pseudojervine est donc moins soluble que les deux autres bases dans l'éther (contenant plus d'alcaloïdes solubles, de matières résineuses, etc.); cela devient évident, car la fraction 1 est la portion qui est restée sans avoir été dissoute par l'éther, après de nombreux traitements par ce dissolvant, tandis que la fraction 3 était constituée par la portion des alcaloïdes cristallisables qui avait été le plus facilement dissoute par l'éther; puisqu'elle avait été absorbée par ce dissolvant en deux traitements successifs.

§ 4. Examen de la fraction 2.

Cette fraction, il est aisé de le prévoir *a priori*, peut contenir des quantités de jervine, de pseudojervine et de rubijervine intermédiaires entre celles trouvées dans les fractions 1 et 3, c'est-à-dire qu'il y aurait une quantité considérable de jervine, un peu de pseudojervine et un peu de rubijervine. Nous avons trouvé que ces corps étaient réellement présents, mais il y avait de plus une quantité considérable d'une base amorphe dont la solubilité dans l'éther, bien qu'assez grande pour empêcher d'en trouver une grande quantité dans la fraction 1, était cependant suffisamment petite pour qu'il ne s'en dissolvît pas plus d'une portion pendant le second traitement à l'éther, effectué en vue de séparer la fraction 2 des fractions 3 et 4.

Nous avons chauffé avec de l'acide sulfurique dilué toute la masse de substance que l'éther n'avait pas dissoute, lors du second traitement par ce dissolvant, et qui constituait la fraction 2; nous avons laissé reposer pendant vingt-quatre heures et versé sur le filtre-pompe. La liqueur filtrée contenait une grande quantité de sulfate facilement soluble (ou d'un mélange de sulfates), tandis que le résidu sur le filtre consistait en sulfate de jervine, mélangé de sulfate de pseudojervine et d'une petite quantité de sulfate de rubijervine.

La liqueur filtrée a été précipitée par la soude caustique, puis le précipité a été égoutté, lavé et dissous dans l'alcool chaud; après un long repos et évaporation spontanée, il s'est séparé quelques cristaux qui, après avoir été recueillis, lavés et recristallisés, étaient anhydres et donnaient des nombres applicables à la pseudojervine, le point de fusion étant 287 degrés et la réaction chromatique avec l'acide sulfurique étant presque précisément identique avec celle de la pseudojervine pure essayée côte à côte. Les liqueurs-mères de ces quelques cristaux se sont desséchées en un vernis qui ne formait pas de sels cristallins et qui était dénué de propriétés sternutatoires; à l'analyse, il a donné les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Carbone dans la base, desséché à 100 degrés............ | 69.36 |
| Hydrogène dans la base, desséché à 100 degrés.......... | 9.21 |
| Azote (par la chaux sodée)............................. | 2.86 |
| Or dans le sel d'or desséché à 100 degrés.............. | 23.18 |

Ces nombres sont un peu inférieurs à ceux calculés pour la formule $C^{28}H^{43}NO^5$ qui exige :

| | |
|---|---|
| Carbone .................. | 71.04 |
| Hydrogène................ | 9.09 |
| Azote..................... | 2.96 |
| Or dans le sel d'or........ | 24.14 |

Mais ils sont juste ceux que fournirait un mélange d'une substance de cette composition avec un peu de pseudojervine, contenant :

| | |
|---|---|
| Carbone .................. | 67.31 |
| Hydrogène................ | 8.32 |
| Azote ..................... | 2.71 |
| Or dans le sel d'or........ | 22.90 |

Puisque la base, semblable à un vernis provenant de ces liqueurs-mères, devait nécessairement contenir une pseudojervine, tandis que la base décrite § 5 (laquelle, sans doute, était essentiellement le même corps que cette base amorphe, mais contenant aussi une petite quantité de vératrine) a donné des nombres se rapprochant de la formule $C^{28}H^{43}NO^5$, il est évident que cette formule est, à bien peu près, sinon absolument, la véritable formule de la base amorphe, base à laquelle nous nous proposons de donner (au moins provisoirement) le nom de *vératralbine*, qui a été appliqué par Mitchell et d'autres aux bases amorphes, solubles dans l'éther, provenant du *V. album*, lesquelles bases, comme on l'a vu § 5, consistent presque entièrement en $C^{28}H^{43}NO^5$, — les propriétés sternutatoires étant dues à la présence d'une petite proportion de vératrine (ou, du moins, d'une base formant de l'acide vératrique par saponification).

La vératralbine n'est pas altérée quand on la fait bouillir avec de la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures. Traité de cette manière, le mélange amorphe de vératralbine et d'un peu de pseudojervine, qui vient d'être décrit, n'a laissé trace d'aucune espèce de produit de saponification ; la base restant a formé un sel d'or contenant 22.91 pour 100 d'or. Comme la substance primitive formait un sel d'or contenant 23.18 pour 100 d'or, il est évident que le poids moléculaire n'a pas diminué pendant le traitement à la potasse alcoolique.

La vératralbine donne avec l'acide sulfurique une série de couleurs très-ressemblantes à celles développées par la cévadine et ressemblant beaucoup plus à celles produites par la rubijervine qu'à celles formées par la jervine ou la pseudojervine; la solution d'une parcelle de cette base dans l'acide sulfurique concentré devient successivement jaune, jaune foncé, orange brunâtre et rouge sang brunâtre, avec une forte fluorescence verte.

Le mélange de sulfates resté sur le filtre contenait tant d'alcaloïdes qu'il a paru impraticable de séparer complétement cette base en lavant à l'eau froide ou en régénérant les alcaloïdes (par l'alcool et le carbonate de sodium), en reconvertissant en sulfates par l'acide sulfurique dilué et en filtrant; cependant, nous avons facilement obtenu le sulfate de jervine pur, en faisant bouillir avec de l'eau les sulfates mélangés (débarrassés, par le lavage, de la plus grande partie de l'excès d'acide sulfurique) et en versant le mélange chaud sur le filtre-pompe.

En régénérant la base au moyen de l'alcool et du carbonate de sodium, nous avons obtenu la jervine, identique avec celle décrite plus haut, fondant à 239 degrés (corrigé) et donnant (après dessiccation à 105 degrés) les nombres suivants qui conviennent à $C^{26}H^{37}NO^3$ :

0gr.2195 ont donné 0.6075 de $CO^2$ et 0.182 de $H^2O$.
0gr.235 — 0.6465 — et 0.205 —

| | Calculé. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| Carbone .............. | 75.91 | 75.48 | 75.03 |
| Hydrogène ............ | 9.00 | 9.23 | 9.69 |

La réaction chromatique avec l'acide sulfurique était identique à celle fournie par la jervine provenant de la fraction 3.

Deux spécimens différents de jervine impure, isolée du sulfate partiellement débarrassé de pseudojervine par lavage à l'eau froide, etc., ont donné respectivement :

| | | |
|---|---|---|
| | Carbone................. | 74.08 |
| | Hydrogène................ | 9.20 |
| Et | Carbone.................. | 74.41 |
| | Hydrogène................ | 9.44 |

Les nombres obtenus par Will (cité en § 1) étaient compris entre ceux que nous venons de donner et ceux obtenus, comme il a été dit plus haut, avec la jervine pure. On peut en conclure que le produit de Simon, examiné par Will, était essentiellement de la jervine, mais contenait un petit mélange de pseudojervine, ce qui expliquerait la faible proportion de platine trouvée dans le sel de ce métal.

Trouvé 14.55 et 14.33.
Calculé pour $(C^{26}H^{37}NO^3, HCl)^2PtCl^4 = 16.03$.

L'eau de cristallisation trouvée dans ces spécimens de jervine pure et de jervine à peu près pure variait considérablement; lorsque les cristaux se formaient dans l'alcool très concentré (90 pour 100 d'alcool) ou commençaient à se séparer pendant que la solution était encore chaude, nous trouvions de plus petites quantités que quand l'alcool contenait un peu plus d'eau (70 à 80 pour 100 d'alcool) ou quand les cristaux se formaient à froid. Ainsi, avec cinq spécimens différents, nous avons obtenu les nombres suivants :

| Calculé pour : | | Trouvé. |
|---|---|---|
| $C^{26}H^{37}NO^3, 2\,^1/_2\,H^2O$ | $C^{26}H^{37}NO^3, H^2O$ | — |
| 8.12 | 4.19 | 8.20 |
| | | 8.05 |
| | | 6.84 |
| | | 5.49 |
| | | 5.19 |

Par conséquent, comme il est dit plus haut (§ 2), il est probable que les cristaux normaux sont $C^{26}H^{37}NO^3, 2HO^2$, mais qu'un peu d'une base anhydre se séparait aussi des solutions alcooliques chaudes et très-concentrées.

Les liqueurs séparées par filtration du sulfate de jervine non dissous par l'eau (froide ou chaude) ont été précipitées par la soude, rassemblées et lavées et traitées de nouveau par l'acide sulfurique dilué et chaud, ce qui avait pour objet d'éliminer toute trace de jervine encore présente. Des quantités à peine appréciables de sulfate de jervine sont restées sans se dissoudre; la liqueur filtrée contenait trop peu de matière alcaloïdale en solution pour permettre la séparation complète de la pseudojervine et de la rubijervine qu'elle contenait indubitablement, bien qu'une séparation complète eût été effectuée au moyen de l'éther.

Nous avons obtenu les nombres suivants :

A. — Bases précipitées, par la soude, de la liqueur filtrée qui vient d'être mentionnée, et recristallisées dans l'alcool.

B. — Fraction de cette base qui ne s'est pss dissoute par agitation avec un grand volume d'éther.

C. — Fraction dissoute par l'éther.

| | PSEUDOJERVINE | RUBIJERVINE | A | B | C |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone dans la base desséchée à 100°. | 67.31 | 77.81 | 69.33 | 69.25 | 72.96 |
| Hydrogène.......................... | 8.32 | 10.72 | 8.93 | 8.95 | 10.10 |
| Or dans le sel d'or................ | 22.90 | 26.49 | .... | 23.02 | ..... |
| Point de fusion (corrigé)............ | 299° | 236° | 245° | 268° | 236° |

Ces substances ont donné, toutes trois, avec l'acide sulfurique, une réaction chromatique semblable à celle fournie par un mélange de pseudojervine et de rubijervine, l'altération des teintes vertes étant plus marquée avec C qu'avec les deux autres.

De ces résultats, il appert que la fraction 2 consistait en jervine mélangée avec un peu de pseudojervine et un peu moins de rubijervine, ainsi qu'avec une plus grande quantité d'un alcaloïde différent, apparemment amorphe et se rapprochant de $C^{28}H^{43}NO^{5}$, auquel nous proposons d'appliquer exclusivement le mot *vératralbine.*

§ 5. Examen de la fraction 4

Le vernis laissé par évaporation de la liqueur-mère éthérée constituant cette fraction avait une action puissamment sternutatoire lorsqu'il était en poudre; tous les essais pour le faire cristalliser dans l'éther, le pétrole, l'éther-benzoline, l'alcool, etc., ont complétement échoué, et l'on n'a pu obtenir aucun sel cristallisé; par dissolution dans l'éther, addition d'essence de pétrole (*light petroleum distillate*), et évaporation spontanée, nous avons obtenu quelques centigrammes de jervine dont les liqueurs-mères étaient désespérément non cristallines.

Avec l'acide sulfurique, l'alcaloïde résineux laissé par évaporation de ces liqueurs-mères finales a donné exactement la même coloration que la substance amorphe (vératralbine impure) décrite § 4. Évidemment, d'après le mode de séparation des différentes fractions, la même base amorphe doit s'être trouvée en grande quantité dans les deux fractions, la fraction 2 contenant la partie de cette base que l'éther n'a pas dissoute, lorsque les matières alcaloïdales ont été pour la seconde fois traitées par ce liquide et la fraction 4 contenant la partie qui a été aussi absorbée par l'éther.

A l'analyse, nous avons obtenu les nombres suivants se rapprochant de la composition $C^{28}H^{43}NO^{5}$.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Carbone dans la base | 71.04 | 70.96 |
| Hydrogène | 9.09 | 9.27 |
| Azote | 2.96 | 2.80 |
| Or dans le sel d'or | 24.14 | 23.66 |

Ce vernis était donc apparemment constitué par la base amorphe non sternutatoire, peu soluble dans l'éther, à laquelle il a été fait allusion plus haut et qui a été appelée vératralbine, ainsi que par une petite quantité d'un alcaloïde sternutatoire (probablement la vératrine de Couerbe) décrite dans la partie I, mélangée avec la base amorphe; car, après vingt heures de cohobation avec de la potasse alcoolique, il s'était formé une petite quantité d'acide vératrique et l'action sternutatoire était complétement ou presque complétement détruite.

L'acide vératrique s'élevait de 2.5 à 3.0 pour 100 de la matière alcaloïdale ainsi traitée, ce qui indiquait un mélange de point plus de 10 pour 100 de vératrine avec 90 pour 100 ou davantage de la matière alcaloïdale non saponifiable; il a été reconnu à son point de fusion et à l'acide protocatéchique qu'il a formé lorsqu'on l'a fondu avec de la potasse caustique. Il n'est pas apparu de trace d'acide cévadique pendant la saponification, ce qui indiquait l'absence de cévadine. L'admission de 10 pour 100 de vératrine contenant :

| | |
|---|---|
| Carbone | 64.63 |
| Hydrogène | 7.71 |
| Or dans le sel d'or | 19.10 |

avec un alcaloïde de composition $C^{28}H^{43}NO^{5}$, ne ferait que diminuer de quantités insignifiantes les proportions de carbone et d'hydrogène trouvées, et d'or dans le sel d'or.

Si l'on admet que, ce qui est très-probable d'après ces résultats, l'alcaloïde ainsi présent, formant de l'acide vératrique par saponification, était réellement de la vératrine et que l'action sternutatoire de la fraction 4 (et par conséquent des racines entières examinées) était due uniquement à la présence de cette vératrine, il résulte de là que la

quantité d'alcaloïde actif présent dans les racines examinées devait être très-petite, puisque la fraction 4 ne constituait qu'un huitième du total des alcaloïdes ; la quantité de vératrine ne pouvait dépasser 1.25 pour 100 de ce total, ce qui équivaut à 0.004 pour 100 des racines examinées.

### § 6. Essais tentés pour obtenir des dérivés de la jervine et de ses congénères

Lorsque l'on cohobe de la jervine pendant plusieurs heures avec de la potasse alcoolique, il ne se produit aucun changement dans l'alcaloïde ; il ne se forme pas de nouveaux produits d'aucune sorte. La base, après cohobation pendant vingt-quatre heures dans une expérience, a été récupérée de la liqueur alcoolique par évaporation, lavée à l'alcool et convertie en un sel d'or dont :

| | | |
|---|---|---|
| $0^{gr}.637$, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.1635 de Au.. | = | 25.66 pour 100. |
| Calculé pour $C^{26}H^{37}NO^3,HCl,AuCl^3$ .................... | = | 26.13 — |

Elle fondait à 233 degrés (corrigé); le point de fusion auparavant était à 236 degrés.

Des résultats négatifs analogues ont été obtenus avec la pseudojervine, autant que la quantité limitée de matière à notre disposition nous a permis d'en juger, ainsi qu'avec l'alcaloïde amorphe provenant de la fraction 3 (vératralbine). Après cohobation avec la potasse alcoolique, la base récupérée a donnée un sel d'or contenant 22.91 pour 100 d'or. La substance primitive en contenait 23.18 pour 100 ; il n'y avait donc pas eu altération du poids moléculaire.

Un essai tenté en vue d'obtenir une jervine benzoylée, par fusion avec l'anhydride benzoïque, n'a conduit à aucun résultat défini ; le produit, lorsqu'il a été dissous dans l'alcool et traité par l'éther et l'alcool, n'a cédé à l'éther aucune substance capable d'être éliminée par agitation avec l'acide tartrique ; il n'a rien cédé non plus quand il a été bouilli direcment avec l'acide tartrique et aucun sel n'a pu être séparé de l'excès d'anhydride benzoïque. Il est possible que ces résultats indiquent la formation d'une base benzoylée dont le tartrate est insoluble dans l'eau et la base libre — dans l'éther ; cependant nous n'avons fait jusqu'à présent aucun essai dans cette direction.

### § 7. Sommaire des résultats

1° Les racines de *Veratrum album* examinées contenaient au moins cinq alcaloïdes différents ; trois sont des bases non sternutatoires cristallisables bien définies ; un quatrième est amorphe et non sternutatoire ; tandis que le cinquième est très-sternutatoire.

2° Par la méthode adoptée, une séparation grossière de ces constituants alcaloïdaux s'effectue aisément, l'un des alcaloïdes cristallisables (la *pseudojervine*) ne restant qu'avec un faible mélange après le traitement prolongé à l'éther ; cet alcaloïde est, quand il est pur, $C^{29}H^{43}NO^7$ ; il cristallise à l'état anhydre et n'est pas sternutatoire ; il fond à 299 degrés ; il forme un sulfate et un chlorhydrate cristallisables, peu solubles (surtout le dernier) dans l'eau pure, plus solubles en présence d'un excès d'acide et à chaud. Cette base donne une série particulière de couleurs avec l'acide sulfurique.

3° Parmi les bases dissoutes par l'éther, lors du premier traitement prolongé, quelques-unes sont solubles dans ce liquide beaucoup plus facilement que d'autres, de sorte que, par transformation en tartrates, précipitation au moyen de la soude et nouveau traitement à l'éther, mais avec des quantités beaucoup plus petites, certaines bases sont presque complétement dissoutes, tandis que d'autres restent en grande partie sans se dissoudre. Les bases non dissoutes contiennent, à côté d'un peu de pseudojervine, une petite quantité de jervine (de Simon et Will) ; celle-ci, quand elle est pure, a la composition $C^{26}H^{37}NO^3$, et n'est pas une base binitrogénée, comme l'ont dit des observateurs qui nous ont précédé ; elle cristallise avec $2H^2O$ (un peu moins si la solution est chaude ou très-fortement alcoolique) ; son sulfate est presque insoluble dans l'eau même à chaud ; son chlorhydrate et son nitrate sont des sels insolubles. La jervine anhydre fond entre 237 et 239 degrés (spécimens les plus purs) ou un peu plus bas (spécimens qui ne

sont pas absolument purs); avec l'acide sulfurique, elle donne les mêmes teintes que la pseudojervine.

4° En outre, la portion insoluble contient une grande quantité d'une base amorphe non sternutatoire, apparemment représentée par $C^{28}H^{43}NO^5$; nous proposons d'appliquer exclusivement à cette base le mot de *vératralbine;* elle donne avec l'acide sulfurique une réaction chromatique entièrement différente de celle de la jervine et de la pseudojervine; il y a aussi trace de la base mentionnée dans le paragraphe suivant.

5° Les substances dissoutes par l'éther, lors du second traitement, paraissent être exemptes de toute quantité appréciable de pseudojervine, mais contiennent de la jervine et une troisième base cristallisable non sternutatoire, la *rubijervine*, $C^{26}H^{43}NO^2$; celle-ci cristallise à l'état anhydre; elle fond presque à la même température que la jervine (236 degrés, spécimen le plus pur); elle forme un chlorhydrate et un sulfate distinctement plus solubles que les sels de jervine ou de pseudojervine, et donne, avec l'acide sulfurique, une réaction chromatique entièrement différente de celle fournie par l'une ou l'autre des deux bases.

6° De plus, la portion la plus soluble contient une petite quantité d'un alcaloïde sternutatoire, formant de l'acide vératrique par saponification (probablement aussi de la vératrine); la plus grande partie, cependant, se rapproche de $C^{28}H^{43}NO^5$, n'est pas saponifiable, et est apparemment non sternutatoire; cette substance donne avec l'acide sulfurique une réaction chromatique, identique avec celle de la base amorphe signalée dans le paragraphe 4, comme étant de la vératralbine, avec laquelle, à vrai dire, elle est évidemment identique dans ses propriétés essentielles.

7° A l'exception du constituant produisant de l'acide vératrique, auquel il est fait allusion plus haut, aucun des alcaloïdes ci-dessus n'appartient à la classe saponifiable.

---

## TROISIÈME PARTIE

### Les alcaloïdes de *Veratrum viride*.

Par C. Alder Wright, D. Sc. (Londres).

Lecteur de chimie à l'École de médecine de l'hôpital Sainte-Marie, à Londres.

---

Pour voir si les alcaloïdes contenus dans le *Veratrum viride* ont quelque rapport avec ceux qui ont été isolés par le procédé décrit dans la deuxième partie, à propos du *V. album*, et en particulier si ce qui a été appelé la viridine est identique ou non avec la jervine 18 kilogrammes environ (41 *lbs* 3/4) de racine de *V. viride* provenant de MM. Hopkins et Williams) ont été percolés avec de l'alcool contenant environ 130 grammes d'acide tartrique (environ 0.7 pour 100 du poids des acides); 15 gallons d'alcool étaient employés; le liquide percolé, provenant d'un lot de 3 à 4 *lbs.*, servait à percoler un autre lot, et ainsi de suite, par séries de quatre lots, comme pour la lixiviation de la cendre noire (*black ast*) dans les fabriques d'alcali, etc.

Le liquide percolé était distillé jusqu'à un petit volume, traité par l'eau (ce qui avait pour but de séparer la plus grande partie de la résine, agité avec de l'éther (on se proposait aussi d'enlever le reste), puis alcalinisé avec un léger excès de soude caustique et agité à plusieurs reprises avec un volume d'éther égal à peu près au sien. Exactement comme avec le *V. album*, une quantité perceptible d'alcaloïde est restée sans se dissoudre, même après six traitements à l'éther; ce résidu, rassemblé sur un filtre de calicot et examiné, a paru être constitué essentiellement par un alcaloïde, apparemment la *pseudojervine* décrite dans la deuxième partie.

L'extrait éthéré a été agité avec une solution d'acide tartrique, et les tartrates acides ainsi obtenus ont été traités par un peu de soude caustique et d'éther frais; la plus

grande partie du précipité ainsi obtenu s'est dissoute dans l'éther, en formant une solution de laquelle se sont séparés, par le repos, des cristaux paraissant consister presque entièrement en jervine identique avec celle du *V. album*; les liqueurs-mères de ces cristaux se sont desséchées en un vernis offrant l'aspect de ce que l'on appelle la *veratria*, que l'on peut obtenir semblablement au moyen du *V. album* et, comme elle, possédant toutes les propriétés sternutatoires de la racine; il n'en différait que sous un rapport: tandis que le produit obtenu au moyen du *V. album*, formait de l'acide vératrique en petite quantité par saponification et paraissait être un mélange de vératrine (de Couerbe, partie I) avec un grand excès de vératralbine, base inerte, probablement indiquée par la formule $C^{28}H^{43}NO^5$, le produit obtenu au moyen du *V. viride* formait, par saponification de l'acide cévadique (1) et paraissait être presque complétement formé de cévadine (la *veratria* de Merck et de Schmidt et Kœppen).

Il ne restait également, après ce second traitement, qu'une petite quantité d'alcaloïde non dissous; et cet alcaloïde paraissait consister presque entièrement en pseudojervine avec un peu de rubijervine; la fraction correspondante obtenue avec les racines de *V. album* était surtout formée par l'alcaloïde amorphe $C^{28}H^{43}NO^5$, peu soluble dans l'éther (vératralbine).

La quantité totale de matière alcaloïdale obtenue au moyen du *V. viride* n'était que le cinquième de celle obtenue au moyen du *V. album*; les proportions des différents alcaloïdes présents étaient environ comme suit par kilogramme de racines :

| | *V. album.* | *V. viride.* |
|---|---|---|
| Jervine | 1gr.3 | 0gr.2 |
| Pseudojervine | 0gr.4 | 0gr.15 |
| Rubijervine | 0gr.25 | 0gr.02 |
| Vératralbine | 2gr.2 | Rien que des traces. |
| Vératrine | 0gr.05 | Traces: moins de 0.004. |
| Cévadine | Apparemment absente | 0gr.43 |
| | 4gr.20 | 0gr.80 |

Les nombres suivants et d'autres donnés ont été obtenus par l'examen ultérieur des différentes fractions isolées comme il vient d'être décrit.

*Première fraction.* — Base que six traitements — à l'éther — de l'extrait primitif débarrassé de résine et alcalinisé avaient laissée non dissoute.

La masse semi-cristalline, floconneuse, légèrement brune, que l'éther avait laissée non dissoute, a été dissoute dans l'acide sulfurique dilué qui n'a pas laissé de sulfate de jervine insoluble; la solution a été précipitée par la soude caustique et versée sar le filtre-pompe; le résidu a été cristallisé dans l'alcool; il s'est séparé ainsi des cristaux anhydres, d'un blanc de neige, identiques à tous égards avec la vératrine de *V. album*. Pour purifier ces cristaux, je les ai triturés avec un léger excès d'acide chlorhydrique dilué; le magma résultant a été jeté sur le filtre-pompe et lavé. La liqueur filtrée contenait, à côté de la pseudojervine, une petite quantité de rubijervine; finalement, en précipitant par la soude, filtrant et lavant, j'ai obtenu une petite quantité de base donnant, avec l'acide sulfurique, une réaction colorée précisément semblable à celle fournie par un mélange de pseudojervine (donnant un vert émeraude) et de rubijervine (donnant un rouge sang — rouge cramoisi); la quantité cependant était trop petite pour qu'il pût se séparer de la rubijervine.

Le magma de cristaux de chlorhydrate, après avoir été égoutté et versé sur le filtre-pompe, a été bouilli avec de l'alcool et du carbonate de sodium; la liqueur filtrée a déposé des cristaux blanc de neige, anhydres quand ils étaient desséchés à l'air, donnant, avec l'acide sulfurique, la même réaction que la pseudojervine et fondant à

(1) Sans doute identique avec l'acide méthyle-crotonique de Frankland et Duppa (partie I), et avec l'acide tiglique de Geuther et autres, acide provenant de l'huile de crotone.

299 degrés (corrigé). Les nombres suivants ont été obtenus par A. E. Menke, à la combustion :

$0^{gr}.2575$ ont donné 0.6305 de $CO^2$ et 0.1970 de $H^2O$.

| | Calculé. | | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $C^{29}$............ | 348 | 67.31 | 66.78 |
| $H^{43}$............ | 43 | 8.32 | 8.50 |
| N ............. | 14 | 2.71 | .... |
| $O^7$............ | 112 | 21.66 | .... |
| $C^{29}H^{43}NO^7$ | 517 | 100.00 | |

Comme la pseudojervine provenant du *V. album*, le sel d'or de cette base n'était pas distinctement cristallin.

$0^{gr}.7880$ de sel d'or desséché à 100 degrés ont donné 0.1770 de Au... = 22.46 pour 100.
Calculé pour $C^{29}H^{43}NO^7, HCl, AuCl^3$............................. = 22.89 —

Les liqueurs-mères alcooliques des premiers cristaux obtenus avant la transformation en chlorhydrate se sont desséchées en un mélange de pseudojervine cristalline et d'un corps alcaloïdal, amorphe, brunâtre, donnant avec l'acide sulfurique une coloration rouge sale ; ce corps se trouvait en quantité trop petite pour qu'il se séparât de la pseudojervine mélangée avec lui ; c'était probablement de la vératralbine, la base amorphe peu soluble dans l'éther obtenue au moyen du *V. album* et se rapprochant de $C^{28}H^{43}NO^5$ par sa composition.

*Deuxième fraction.* — Base que l'éther n'avait pas dissoute, lorsque les tartrates bruts (obtenus par agitation du premier extrait éthéré de l'acide tartrique) avaient été traités par la soude et l'éther. J'ai obtenu une si petite quantité de cette fraction que son examen quantitatif était impraticable ; elle ne contenait plus que des traces d'alcaloïdes amorphes ; après cristallisation dans l'alcool, elle s'est complétement dissoute dans l'acide sulfurique dilué, ce qui accusait l'absence de jervine ; traitée par l'acide chlorhydrique, elle a donné un chlorhydrate presque insoluble, avec un peu d'un sel beaucoup plus soluble. Le premier a fourni, par ébullition avec l'alcool et le carbonate de sodium, un peu de pseudojervine cristallisée, fondant à 298 degrés et donnant avec l'acide sulfurique une coloration verte ; le dernier a donné une base cristallisée produisant, avec l'acide sulfurique, une coloration semblable à celle de la pseudojervine contenant une petite quantité de rubijervine ; la fraction était donc indubitablement formée par ces deux bases dont la première ne se trouvait qu'en petite quantité.

*Troisième fraction.* — Cristaux déposés de la solution éthérée de bases dérivées de la solution brute de tartrate (obtenue au moyen du premier extrait éthéré par agitation avec de l'acide tartrique).

Ces cristaux ont paru être de la jervine exempte de toute quantité appréciable de pseudojervine ou de rubijervine ; ils ont formé avec l'acide sulfurique un sel presque complément insoluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau bouillante, après avoir été débarrassé de l'excès d'acide par le lavage. En précipitant, par la soude, les liqueurs filtrées, je n'ai obtenu qu'un peu de jervine (quelques centigrammes seulement). Le sulfate insoluble après ébullition avec de l'eau a été égoutté, puis bouilli avec de l'alcool et du carbonate de sodium ; on a obtenu par le refroidissement des cristaux ressemblant à la jervine de *V. album*, donnant la même réaction chromatique avec l'acide sulfurique et fondant à 239 degrés (corrigé).

Les nombres suivants ont été obtenus :

$0^{gr}.6470$ de cristaux desséchés à l'air ont, à 100 degrés, perdu 0.049... = 7.58 pour 100.
Les spécimens de *V. album* ont perdu de 5.19 à 8.20 pour 100.
La formule $C^{26}H^{37}NO^3, 2H^2O$ exige 8.05 pour 100.

$0^{gr}.1415$ de base anhydre ont donné 0.3905 de $CO^2$ et 0.1165 de $H^2O$.
$0^{gr}.1380$ — — 0.3800 de $CO^2$ et 0.1140 de $H^2O$.

| | Calculé. | | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| $C^{26}$.............. | 312 | 75.91 | 75.26 | 75.10 |
| $H^{37}$.............. | 37 | 9.00 | 9.14 | 9.18 |
| N.............. | 14 | 3.41 | .... | .... |
| $O^3$.............. | 48 | 11.68 | .... | .... |
| $C^{26}H^{37}NO^3$........ | 411 | 100.00 | | |

8gr.4775 de sels d'or desséchés à l'air, puis au-dessus de l'acide sulfurique pendant plusieurs jours jusqu'à constance de poids absolue, ont perdu à 100 degrés 0.0100 = 2.10 pour 100.

Calculé pour $C^{26}H^{37}NO^3, HCl, AuCl^3, H^2O$ = 2.34 pour 100.

0gr.4675 de sel desséché ont donné 0.1200 de Au = 25.67 pour 100.

Calculé pour $C^{26}H^{37}NO^3, HCl.AuCl^3$ = 26.13 pour 100.

*Quatrième fraction.* — Ce sont les bases amorphes les plus facilement solubles dans l'éther (liqueur-mère de la troisième fraction); ce sont celles qu'on appelle *veratria* ou *veratroïdia.* La base amorphe $C^{28}H^{45}NO^5$ (vératralbine), peu soluble dans l'éther, qui a été trouvée constituer environ la moitié des alcaloïdes extraits des racines de *veratrum album,* n'ayant pas été trouvée en quantité un peu considérable dans la fraction 2, il semblerait probable que les racines de *V. viride* examinées ne contiennent pas des quantités considérables de cette substance; on peut donc prévoir que les alcaloïdes les plus solubles dans l'éther consistent presque entièrement en l'alcaloïde saponifiable sternutatoire trouvé dans les racines de *V. album* en petites quantités. Il paraît qu'il en est ainsi, avec une différence cependant : tandis que le constituant sternutatoire de *V. album* était apparemment de la vératrine $C^{57}H^{55}NO^{11}$ (puisque par saponification il s'était formé de l'acide vératrique et point de quantités appréciables d'acide cévadique), le constituant sternutatoire de *V. viride* était essentiellement de la cévadine $C^{32}H^{49}NO^9$, des traces seulement d'acide vératrique étant formées pendant la saponification, tandis qu'il se produisait alors beaucoup d'acide cévadique.

Les nombres suivants ont été obtenus :

0gr.2645 ont donné 0.6310 de $CO^2$ et 0.1985 de $H^2O$.

| | Calculé. | | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| $C^{32}$.............. | 384 | 64.97 | 65.06 |
| $H^{49}$.............. | 49 | 8.29 | 8.34 |
| N.............. | 14 | 2.37 | .... |
| $O^9$.............. | 144 | 24.37 | .... |
| $C^{32}H^{49}NO^9$....... | 591 | 100.00 | |

0gr.3760 de sel d'or desséché à 100 degrés ont donné 0.08505 de Au = 21.41 pour 100.

Calculé pour $C^{32}H^{29}NO^9, HCl, AuCl^3$ = 21.08 pour 100.

Par saponification avec de la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures, évaporation et distillation du résidu avec de l'acide sulfurique dilué, j'ai obtenu un liquide distillé contenant un acide apparemment identique avec l'acide cévadique ; la quantité obtenue était trop petite pour qu'il fût possible d'isoler de l'acide cévadique cristallisé, mais le produit concordait avec cet acide par toutes les réactions qualitatives. 2gr.380 ont ainsi formé de l'acide en quantité suffisante pour neutraliser 5 centimètres cubes de solution d'alcali normale ; la quantité correspondante à 2gr.380 de cévadine pure serait 4cc.03, s'il ne s'était formé que de l'acide cévadique ; mais, comme les expériences décrites dans la partie I ont montré que l'acide cévadique, ainsi mis en liberté, est partiellement décomposé en formant des acides acétique et propionique, un excès d'acide volatil était nécessairement formé ; le résidu laissé par distillation de l'acide volatil a été agité avec de l'éther qui a extrait 0gr.041 = 17 pour 100 de substance, consistant principalement en matières résineuses amorphes ; cependant une trace d'acide vératrique a paru être aussi présente, car une petite quantité d'un acide cristallin, formant de l'acide protocatéchique par fusion avec la potasse caustique à 250 degrés, a été aussi laissée par l'évaporation de

l'éther; la quantité de vératrine ainsi présente, probablement, ne peut guère s'être élevée à plus de 1 pour 100 de la masse alcaloïdale amorphe examinée ou être descendue à moins de 0gr.004 de vératrine par kilogramme de racine.

La solution d'acide cévadique, distillée et neutralisée avec du carbonate de sodium, a été évaporée jusqu'à un petit volume, puis traitée par l'acide sulfurique et l'éther, et la solution éthérée a été abandonnée à l'évaporation spontanée; l'acide cévadique oléagineux imparfaitement pur ainsi obtenu fondait précisément comme l'acide cévadique provenant de la cévadine; il était facilement soluble dans l'éther par agitation avec ce liquide et, après neutralisation par l'ammoniaque, il précipitait le nitrate d'argent, le perchlorure de fer et le nitrate de cuivre.

Je l'ai exposé à l'air pendant quelques heures pour enlever autant que possible les petites quantités d'acide acétique et d'acide propionique qui s'étaient produites par sa décomposition partielle pendant sa formation, puis je l'ai transformé en sel de baryum en ajoutant de l'eau de baryte, et en traitant par l'acide carbonique pour enlever l'excès. La solution de sel de baryum s'est desséchée à 100 degrés en un sel amorphe dont :

0gr.2375 ont donné 0.1645 de $BaSO^4BA = 40.72$ pour 100.
Calculé pour $Ba(C^5H^7O^2)^2 = 40.89$ pour 100.

Tous les essais tentés pour obtenir la cévadine cristallisée, au moyen de la masse sternutatoire amorphe, ont échoué ; mais comme la quantité totale sur laquelle j'opérais ne dépassait pas un grand nombre de grammes et comme elle contenait indubitablement de petites quantités d'autres substances, je ne pouvais guère espérer isoler la cévadine en cristaux, car j'éprouvais, comme je l'ai dit dans la première partie, beaucoup de difficulté à obtenir plus d'une petite fraction de la cévadine présente dans un mélange d'alcaloïdes à un état cristallin, même quand j'employais plusiéurs onces de mélange. J'ai trouvé que le point de fusion du mélange amorphe était à 140 degrés environ (la cévadine fond à 205 ou 206 degrés lorsqu'elle est pure). Avec l'acide sulfurique il a donné la même réaction chromatique que la cévadine, réaction extrêmement différente de celle de la jervine. Il n'a pas paru qu'il se formât de sels cristallisables avec les acides minéraux; les solutions se desséchaient en vernis.

Des expériences détaillées dans les parties précédentes de ces recherches, il résulte que les graines de sabadilla examinées contenaient les alcaloïdes suivants :

1° Cévadine (vératrine de Merck) $C^{32}H^{49}NO^9$ formant par saponification de l'acide cévadique, de l'acide méthylecrotonique ou de l'acide tiglique.

2° Veratrine (de Couerbe) $C^{37}H^{53}NO^{11}$, formant par saponification de l'acide vératrique (acide dit *méthyleprotocatéchique*).

3° Cévadilline (en petite quantité), $C^{34}H^{53}NO^8$. Les racines de *V. album* examinées (deuxième partie) ne contenaient ni cévadille ni cévadilline, mais de petites quantités de vératrine à laquelle était due leur action sternutatoire. Ces racines contenaient en outre quatre autres bases.

4° Jervine (de Simon) $C^{26}H^{37}NO^3$, non saponifiable, cristallisable.

5° Pseudojervine, $C^{29}H^{43}NO^7$, non saponifiable, cristallisable.

6° Rubijervine (en petite quantité) $C^{26}H^{43}NO^2$, non saponifiable, cristallisable.

7° Vératralbine (approximativement) $C^{28}H^{43}NO^5$, non saponifiable, amorphe.

Les racines de *V. viride* examinées (partie III) ne contenaient qu'une trace de vétratrine et de vératralbine et une petite quantité de rubijervine; les alcaloïdes présents étaient essentiellement la jervine, la pseudojervine et la cévadine; la cévadilline était absente; l'action sternutatoire était due principalement à la cévadine.

# SUR QUELQUES OUTREMERS

Par M. Charles Heumann.

## PREMIÈRE PARTIE

(Extrait des *Annalen der Chemie*, t. CXCIX, livr. 2 et 3.)

Depuis que Gmelin a rendu public son procédé de préparer artificiellement la substance bleue du *lapis lazuli*, divers chimistes se sont efforcés, dans de nombreuses mais vaines expériences, d'obtenir des outremers, dans lesquels le sodium serait remplacé par le potassium ou un autre métal.

Les premières expériences, qu'on eût annoncées comme ayant réussi, furent celles d'Unger (1) qui, dans une communication parue en 1874, déclara avoir, par une digestion prolongée d'outremer bleu avec une solution de nitrate d'argent, obtenu un produit argentifère, *outremer d'argent,* ayant la couleur de l'outremer *vert* du commerce.

D'après l'augmentation de poids, on estima que 9.15 pour 100 de sodium avaient été séparés de l'outremer bleu et remplacés par de l'argent.

Par la fusion avec du nitrate de sodium, cette substance verte reproduirait l'outremer de sodium; et au moyen du nitrate de potassium, on obtiendrait même l'outremer de potassium; ce corps, vainement cherché depuis cinquante ans, se présenterait sous forme d'une masse vert noirâtre et contiendrait un peu d'argent métallique et du sulfure d'argent.

Aussitôt après la publication du Mémoire d'Unger, j'ai répété ses expériences. Au début, j'ai observé également que l'outremer bleu, digéré avec du nitrate d'argent, se colorait en vert. Mais la digestion se prolongeant, on pouvait, à l'aide du microscope, apercevoir, au fond du vase, des lamelles d'argent métalliques; et bientôt ces lamelles se multiplièrent à tel point, qu'il était facile de reconnaître à l'œil nu que le produit de la digestion n'était qu'un mélange d'une substance bleue et d'argent pur.

Cette observation (2) ruinait l'interprétation d'Unger relativement à la nature du produit vert, puisque le prétendu corps nouveau ne contenait l'argent qu'à l'état de mélange.

J'ai trouvé, en outre, que de petites quantités d'aluminium, de silicium et d'acide sulfurique s'étaient dissoutes; par conséquent, le dosage du sodium, basé sur l'augmentation de poids, ne pouvait pas être accepté comme rigoureux.

Malgré cela, espérant pouvoir néanmoins obtenir, au moyen de cette substance verte, un véritable outremer d'argent, je me suis senti encouragé à entreprendre d'autres expériences, lesquelles furent couronnées de succès.

L'outremer d'argent une fois obtenu, il s'agissait de l'étudier dans toutes ses particularités. Pour cela, il a fallu exécuter de nombreuses analyses, et, comme dans le cours des expériences on dut examiner aussi d'autres outremers, cette recherche s'était transformée en un travail de longue haleine. C'est pourquoi, afin de me garantir la propriété de ce travail, j'ai cru nécessaire de publier ailleurs (3), isolément et en résumé, quelques-uns des résultats obtenus dans le cours de ces dernières années.

J'ajouterai que la réaction décrite par Unger a aussi été exécutée depuis par Jules Philipp (4), par E. Dolfuss et Fr. Goppelsrœder (5) et par C. Bœttinger (6).

(1) *Dinglers' Polytechnisches Journal*, 1879, t. CCXII, p. 224, 301.

(2) Elle a été communiquée dans une séance de la Société chimique de Francfort-sur-le-Mein, le 16 décembre 1875.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 991, 1345.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIV, p. 132.

(5) *Dinglers' Polytechnisches Journal*, t. CCXX, p. 337-431.

(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXII, p. 305.

Le premier a obtenu une masse d'un jaune sale ou jaune verdâtre, qui donnait de l'hydrogène sulfuré avec l'acide chlorhydrique, mais qui ne pouvait pas, comme l'avait indiqué Unger, être ramenée à l'état d'outremer bleu de sodium par la fusion avec du nitrate.

Suivant Dollfus et Goppelsrœder, la réaction d'une solution d'argent sur l'outremer bleu donnerait un produit vert, tandis que, avant eux, Bottinger avait affirmé que la solution d'argent décompose l'outremer avec formation de sulfure d'argent. Quelques travaux plus récents de J. Philipp, de de Forcrand, de de Forcrand et Ballin, seront cités plus loin.

### MATIÈRES DES EXPÉRIENCES

On s'est servi d'abord exclusivement d'un outremer bleu très-pur que nous tenions de l'obligeance de M. le docteur R. Hoffmann, à Marienberg. Il appartenait à la sorte des bleus purs, dits *pauvres en silice*, qu'il ne faut pas confondre avec l'outremer bleu rougeâtre alunifère, dans la préparation duquel on ajoute séparément de la silice, et qui renferme une très-forte proportion de soufre. L'outremer de cette dernière sorte n'avait pas été compris dans cette recherche, parce qu'il paraît bien moins que le précédent constituer un individu chimique.

On a employé, en outre, pour certaines réactions, de l'outremer vert de bonne qualité et un bleu à l'état de poudre extrêmement fine, que j'avais également reçu de Marienberg. Dans le cours des expériences, on a voulu comparer les résultats obtenus avec ceux que fourniraient des produits d'autres fabriques. A cet effet, des échantillons d'outremers furent mis à ma disposition par MM. Büchner, à Pfungstadt (près Darmstadt), et Zeltner, à Nuremberg. Je désire leur en exprimer ici ma sincère gratitude.

### ANALYSE DE L'OUTREMER DE SODIUM BLEU

L'outremer des fabriques n'est presque jamais bien lavé. Aussi le bleu, qui devait servir à nos expériences, fut-il soumis préalablement à l'action de l'eau chaude. Cette purification se fait le mieux par décantation, vu que la liqueur est très-difficile à filtrer.

*Recherche du soufre.* — Le sulfure de carbone ne retira pas de soufre du bleu de Marienberg. Il ne se forma pas non plus de dépôt sensible de soufre, lorsqu'on le chauffa dans un tube étroit fermé à l'une des extrémités.

Ce dernier essai est le plus sûr, car le soufre peut exister sous forme de la variété insoluble dans le sulfure de carbone ; ce moyen de recherches ne doit donc jamais être négligé. Des outremers du commerce ont toujours par ce traitement donné un abondant dépôt de soufre.

*Dosage de l'eau.* — R. Hoffmann a signalé que l'outremer est très-hygroscopique, et que l'eau qu'il renferme ne peut être chassée complétement, même à 100 degrés.

Chauffé plus fortement (à une température voisine du rouge), l'outremer se modifie légèrement en perdant du soufre et absorbant l'oxygène de l'air. Sa proportion d'eau ne saurait donc être appréciée d'après la perte de poids qu'il subit par une température élevée.

C'est pourquoi, Hoffmann employait dans ses recherches un outremer sec, dont il dosa l'eau une fois pour toutes, en le chauffant dans un courant d'air desséché, dans un tube à combustion, renfermant une couche d'oxyde de cuivre, et recueillant l'eau dans un tube rempli de chlorure de calcium.

La siccité des substances ne me parut pas assurée par ce moyen, surtout parce que les échantillons étaient retirés à des moments très-différents du vase où on les conservait. Je chauffais donc chaque fois l'outremer, pendant assez longtemps, à 140 degrés, jusqu'à ce qu'on n'observât plus de diminution de poids, après un séjour de plusieurs heures au bain-marie.

Ainsi desséché, l'outremer ne présentait aucune différence, dans la vivacité du ton, par rapport à la substance fraîche, tandis que si on élève davantage la température, le feu de la couleur diminue dans un certain degré.

D'après Hoffmann, lorsqu'il est maintenu longtemps à une température élevée, l'outremer augmente de nouveau de poids, par suite de l'absorption d'oxygène. Mais à 140 degrés cette influence est insensible et n'altère pas l'exactitude du dosage. Voici, entre autres, une expérience qui le prouve : après quatorze heures de chauffe à 140 degrés, le poids de l'outremer s'est abaissé graduellement de 1gr.6257 à 1gr.5877, ce qui correspond à une perte de 2.33 pour 100. Après cinquante heures d'exposition à la même température de 140 degrés, le poids de la substance n'augmenta que de 1 milligramme.

Je pourrais citer encore une foule d'autres opérations qui démontrent qu'en chauffant à 140 degrés, on obtient un outremer sec d'un poids si constant que les analyses doivent nécessairement donner des résultats concordants.

Dans un outremer ainsi séché à 140 degrés, on dosa l'eau qui y restait, en le chauffant au rouge, dans un tube traversé par un courant d'air sec, et dans la partie antérieure duquel on avait introduit du bichromate de potasse anhydre, pour absorber une petite quantité d'acide sulfureux, qui est mise en liberté. La vapeur d'eau était fixée par du chlorure de calcium.

D'après deux dosages ainsi exécutés, l'outremer séché à 140 degrés renfermait encore 1.57 à 1.68 pour 100 d'eau. Mais la substauce restée dans le tube, malgré une légère diminution du soufre, n'avait perdu que 1.30 ou 1.41 pour 100 de son poids, ce qui s'explique par l'absorption d'oxygène.

Malheureusement beaucoup de chimistes n'ont, dans leurs recherches, tenu compte ni du soufre libre que l'outremer contient quelquefois, ni de l'eau dont la présence y est constante. A cause de cette omission, leurs travaux analytiques, pour la plupart très-pénibles, ont beaucoup perdu de leur valeur. Il en est de même des analyses, dans lesquelles on n'a pas exactement dosé et défalqué ce qu'on appelle le résidu argileux (c'est un silicate indécomposable par les acides, qui souille la silice gélatineuse précipitée).

*Dosage du résidu argileux.* — Souvent, pour faire ce dosage, la masse résultante de la décomposition de l'outremer par l'acide chlorhydrique et qui est formée par du soufre, de l'acide silicique sec et le résidu argileux, bouillie avec une solution de carbonate de soude, afin de l'affranchir de la silice. Or, de cette manière il est extrêmement difficile de dissoudre complétement la silice. La quantité du résidu argileux étant très-petite, il faut, pour le doser, opérer sur une quantité d'outremer assez notable, plusieurs grammes au moins; et, dans ce cas, la quantité de silice à dissoudre est très-grande. La soude agit mieux que le carbonate, mais elle a l'inconvément d'attaquer le résidu, par une ébullition prolongée.

Hoffmann a trouvé que la solution alcaline dissolvait le plus souvent un peu d'alumine, et cependant il n'en préfère pas moins la soude au carbonate. J. Philipp également croit que le carbonate de soude n'extrait pas toute la silice, ce qui fait qu'on trouve pour le résideux argileux une proportion trop élevée.

Voici la méthode dont je me suis servi et que je recommande, pour tous les dosages du résidu argileux des outremers, ainsi que pour les analyses des silicates en général.

L'outremer était soigneusement délayé avec *beaucoup* d'eau chaude dans une capsule de porcelaine, et quand il n'y avait plus de grumeaux d'un volume appréciable, on ajoutait de l'acide chlorhydrique, qui décompose complétement l'outremer. La quantité d'acide doit être assez grande pour qu'il ne puisse pas se former de précipité de silice gélatineuse. On filtre rapidement, de préférence sur un appareil aspirant. La liqueur filtrée contient la silice soluble et les autres éléments solubles de l'outremer; elle est limpide, ou légèrement opaline, par suite d'une trace de soufre, qui a traversé le filtre. Le résidu retenu sur le filtre est lavé à l'eau chaude. Il faut opérer rapidement afin que la solution de silice n'ait pas le temps de s'évaporer sur le papier.

Près de son bord supérieur, le filtre absorbe toujours un peu de silice, qu'on n'en peut plus retirer par le lavage. Pour cette raison, j'ai toujours préféré le faire bouillir d'abord encore humide dans une capsule de platine, ensemble avec le résidu qu'il porte et le soufre, afin d'enlever ainsi les dernières traces de silice gélatineuse. Filtre et résidu sont

ensuite étendus d'eau et lavés sur un autre filtre. Finalement, on calcine dans un creuset de platine et on pèse. Ce qui reste, après déduction de la cendre des deux filtres, doit être considéré comme le résidu argileux pur.

*La silice soluble* peut être retirée du premier liquide filtré (celui de la décomposition de l'outremer), par évaporation et séchage, mais il faut aussi ajouter à ce liquide la petite quantité de carbonate de soude sursaturée d'acide chlorhydrique, par laquelle on a traité le filtre.

Si l'on veut doser le sodium dans ce même liquide, il faut rendre insoluble la trace de silice renfermée dans le carbonate de soude, et porter sur le filtre ; puis, après avoir lavé celui-ci avec le plus grand soin, on place dessus la quantité principale de la silice. La liqueur, qui traverse le filtre, est recueillie séparément et soumise au traitement approprié.

*Recherche du soufre.* — R. Hoffmann a fait le dosage du soufre *total* de l'outremer, en le fondant avec du carbonate de soude, de la soude caustique ou du carbonate de potasse. Cette méthode introduit dans la substance de grandes quantités de sels alcalins ce qui, à un certain degré, est nuisible pour le traitement subséquent et pour l'obtention d'un sulfate de baryte bien pur; de plus, le sodium ne peut être dosé dans la même portion de substance.

On a proposé aussi le brome comme moyen d'oxydation, je m'en suis servi avec succès, mais j'ai cru sentir une odeur de sulfure de brome; le bromure occasionnerait donc une perte de soufre. En conséquence, j'ai préféré employer le procédé suivant :

La substance ayant été pesée et introduite dans un petit creuset de platine, on fit entrer ce vase dans un verre *étroit*, tenu presque horizontalement, de manière que l'orifice du creuset fût obturé par le fond du verre ; puis on redressa lentement le verre. La substance était ainsi à la fois recouverte par le creuset, appliquée sur le fond du verre et adhérente à la paroi intérieure du creuset. On ajouta rapidement une couche d'acide nitrique fumant de 2 centimètres de hauteur environ, et aussitôt la décomposition s'opéra dans toute la masse.

Quelques bulles de gaz seulement, provenant de l'air du creuset dilaté par la chaleur, arrivèrent à la surface de l'acide, après en avoir traversé une couche assez profonde. Le verre, recouvert d'une capsule de montre, se couvrit de vapeurs rouges ; et le papier de plomb ne put déceler dans le vase aucune trace de gaz sulfhydrique. On acheva l'oxydation, en chauffant au bain-marie et en ayant soin d'écraser avec une baguette de verre les grains qui semblaient enveloppés de silice gélatineuse.

Pour le reste, l'opération est conduite comme d'ordinaire. La purification du sulfate de baryte obtenu finalement était toujours exécutée d'après la méthode recommandée par Fresenius.

Le procédé que nous venons de décrire donne des résultats exacts et permet de doser tous les éléments de l'outremer dans la même portion de substance.

Le dosage quantitatif des combinaisons sulfurées contenues dans l'outremer et décélées par la réaction, sera exposé plus loin.

La proportion de fer dans l'outremer de Marienberg était extrêmement faible ; la liqueur oxydée, obtenue après la décomposition, ne donna qu'une coloration bleuâtre très-légère avec le ferrocyanure de potassium. En conséquence, le fer ne fut pas dosé à part, et le précipité par l'ammoniaque a été compté pour de l'alumine.

On négligea également la petite quantité de potassium, qui existe dans l'outremer et l'on porta le métal alcalin sur le compte du sodium.

L'outremer ne renfermait que des traces insignifiantes de calcium et de magnésium.

La quantité des substances, qui ont servi aux analyses, n'était jamais inférieure à 1 gramme ; au contraire, elle était souvent notablement plus élevée. Pour le seul dosage de l'eau et du résidu argileux, on en employa déjà 4 grammes.

Dans les analyses des outremers d'argent et de potassium, on a procédé exactement

comme pour l'outremer de sodium, sauf quelques changements de détails, qui seront indiqués en temps et lieu.

L'outremer bleu pur de Marienberg, séché à 140 degrés, jusqu'à constance du poids, avait la composition suivante :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Na (K compris) | 16.57 | 16.55 |
| Al | 15.65 | 15.62 |
| Si | 17.16 | 17.24 |
| S (total) | 7.79 | 7.77 |
| $H^2O$ | 1.57 | 1.68 |
| Résidu argileux | 1.41 | .... |

L'eau et le résidu argileux n'appartiennent nullement à la combinaison d'outremer proprement dite, et abstraction en doit être faite si l'on veut acquérir une notion quelconque sur cette combinaison. Sous cette réserve, le calcul donne les nombres suivants :

| | | | Rapport atomique. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | I. | | |
| Na | 17.07 | 17.06 | 0.742 | ou | 2.96 |
| Al | 16.13 | 16.10 | 0.568 | | 2.34 |
| Si | 17.69 | 17.77 | 0.631 | | 2.52 |
| S | 8.02 | 8.02 | 0.250 | | 1.00 |
| O (par différ.) | 41.09 | 41.05 | 2.568 | | 10.27 |

Ces données concordent suffisamment avec celles fournies par beaucoup de chimistes modernes. Nous discuterons plus loin les travaux qui ont été publiés sur les analyses de l'outremer.

### TRANSFORMATION DE L'OUTREMER DE SODIUM EN OUTREMER D'ARGENT

Tous les outremers bleu pur du commerce se comportent généralement d'une manière identique avec une solution de nitrate d'argent ; la seule différence, c'est qu'avec les uns la réaction s'effectue rapidement, tandis qu'avec les autres elle est plus lente.

Avec les outremers d'un grain très-fin, la réaction est singulièrement facile. Une solution de nitrate d'argent, complétement saturée et neutre, transforme lentement l'outremer bleu en outremer d'argent, même à la température ordinaire ; cependant la masse prend souvent, mais après plusieurs semaines ou plusieurs mois seulement, une teinte verte sensible.

Le produit ainsi obtenu s'est montré, sous le microscope, constitué essentiellement par un mélange de corpuscules *bleus* et de grains *jaune clair et transparents*. Il y avait aussi toujours, sur le fond du vase, des *lamelles brillantes*, nettement visibles même à l'œil nu.

Quand la digestion se faisait à 100 degrés, le changement de couleur avait lieu beaucoup plus rapidement. Les outremers les plus fins devinrent verts presque instantanément, sous l'action d'une solution saturée de nitrate d'argent ; et, après quelques minutes d'ébullition, ils ne présentaient plus trace de grains bleus.

Cependant ces produits n'étaient pas d'une couleur jaune pure, mais d'un jaune grisâtre et, au microscope, on y distinguait, à côté des grains jaunes, de nombreuses particules *noires* affectant parfois une structure cristalline.

Dans quelques cas, la liqueur ayant été étendue d'eau et portée à l'ébullition, il se forma à sa surface une écume de couleur rouge-brun, qui était formée par de petits cristaux d'un rouge foncé, noircissant rapidement à l'air.

Quand l'ébullition était continuée trop longtemps, il arrivait quelquefois que la liqueur acquérait une réaction de plus en plus acide et finissait par dégager une odeur de vapeurs nitreuses ; en même temps une partie de la préparation se décomposait avec formation de sulfure d'argent.

Avec des produits préparés par l'ébullition dans des vases ouverts, produits qui ne sont

jamais d'un jaune pur, il était difficile d'obtenir, par le lavage, de grandes quantites d'outremer d'argent complétement affranchies de points noirs.

Les substances étaient beaucoup plus pures quand l'outremer bleu était chauffé à 120 degrés, dans un *tube soudé à la lampe*, avec un excès de solution saturée et neutre de nitrate d'argent. On y apercevait bien aussi, à la lampe, quelques particules noires, qui étaient sans doute du sulfure d'argent, et quelquefois même des lamelles d'argent métallique; mais ces impuretés pouvaient être éloignées après plusieurs lavages soignés.

On arrive aussi à un produit pur par les réactions suivantes, qui ont déjà été employées par d'autres chimistes :

Les particules noires, formées par du sulfure d'argent et de l'argent métallique, sont digérées avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, qui les transforme en iodure d'argent jaunâtre, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'aide du microcope. On enlève ensuite facilement l'iodure d'argent par une solution étendue de cyanure de potassium, qui laisse intacts les grains de la substance principale.

L'outremer d'argent, qui a servi dans toutes les expériences dont nous allons parler, a été purifié par le lavage seul, il était néanmoins exempt de particules noires, comme on s'en est assuré par l'examen microscopique.

Il est essentiel, pour la bonne qualité du produit, d'employer le nitrate d'argent en grand excès.

En traitant 15 grammes d'outremer bien lavé et sec par 15 grammes d'argent neutre et 15 ou 20 centimètres cubes d'eau, on obtint un produit qui devint d'un jaune pur, après dix ou quatorze heures de chauffage à 120 degrés dans un tube fermé, et qui ne contenait que très-peu d'impuretés noires.

Quand, pour la même quantité du même outremer, on n'employa que 20 grammes de nitrate, — proportion plus que suffisante pour remplacer tout le sodium de l'outremer par de l'argent, — le produit était d'un jaune gris verdâtre et renfermait beaucoup de particules noires, que le lavage ne pouvait faire complétement disparaître.

Lorsqu'un produit de cette nature était chauffé plus longtemps, on y apercevait, après le refroidissement, de fines aiguilles cristallines, dont on avait remarqué aussi quelquefois des traces dans des opérations réussies. Ces cristaux étaient peu solubles dans l'eau; ils étaient formés par du *nitrite d'argent*, comme l'ont démontré les réactifs de Grief (métadiamidobenzol et acide diamidobenzoïque).

En ouvrant le tube, on constatait une légère pression gazeuse, qui était d'autant plus faible que le produit était plus pur; des vapeurs jaunâtres, d'une odeur caractéristique, se montraient en petite quantité dans le tube. Il s'était donc formé un peu de bioxyde d'azote.

La liqueur avait constamment une réaction acide, surtout lorsque les produits étaient médiocres.

Pour en reconnaître la cause, on ouvrit un tube sous l'eau bouillie, afin que, l'air n'y pouvant pénétrer, le bioxýde ne se formât pas de vapeurs acides.

La liqueur, clarifiée par le filtre, fut soumise à la distillation. Ce ne fut que tout à fait vers la fin de l'opération que les produits distillés se montrèrent chargés d'un peu d'acide nitrique; en même temps on pouvait, dans le résidu du filtre, déceler une petite quantité d'acide sulfurique à l'aide du nitrate de baryum.

Le nitrate employé ayant été parfaitement neutre, la réaction acide doit provenir principalement d'un peu d'acide sulfurique de nouvelle formation, qui, pendant la distillation, aura mis en liberté l'acide nitrique; ou bien l'acide sulfurique aura décomposé dans le tube même un peu d'outremer, et l'hydrogène sulfuré, résultant de cette décomposition, aura séparé un peu d'acide nitrique du nitrate d'argent.

L'air contenu primitivement dans le tube peut aussi avoir contribué à la production de l'acidité, en oxydant le bioxyde d'azote.

D'après ce qui précède, les réactions secondaires de la transformation de l'outremer de sodium en celui d'argent ont pour cause principale l'oxydation des combinaisons

sulfurées de l'outremer; il y a réduction, en outre, d'un peu de nitrate d'argent à l'état de nitrite ou d'argent métallique; de plus, le soufre oxydé ne trouvant pas assez de base pour s'y combiner, il se forme un peu d'acide sulfurique, qui décompose la substance jaune ainsi que le nitrate d'argent.

Toutefois ces réactions secondaires, lorsque la préparation de l'outremer d'argent est bien faite, n'ont qu'une importance subordonnée.

Pour étudier la réaction, au point de vue quantitatif, M. Fr. Mann fit, sur mon conseil, digérer à 100 degrés des poids déterminés d'outremer avec un excès de solution neutre titrée, et dosa l'argent dans le dépôt du fond du vase et dans les substances en dissolution.

Après quarante-huit heures de digestion, l'outremer avait pris une couleur jaune-vert sale, et sa proportion d'argent était de 68.62 pour 100, par rapport à la quantité d'outremer employée. Il y avait dans la dissolution 14.48 pour 100 de sodium, 0.49 pour 100 d'aluminium, 0.26 pour 100 de soufre (à l'état d'acide sulfurique) et 0.44 de silicium (à l'état de silice).

On peut faire abstraction des quantités insignifiantes des trois dernières substances, dont la présence est évidemment l'effet de réactions tout à fait secondaires. On voit alors que la réaction essentielle de la transformation consiste dans la substitution à peu près équivalente de 68.62 pour 100 Ag à 14.48 pour 100 Na, car le calcul donne 67.99 pour 100 d'argent pour l'équivalent de cette proportion de sodium.

Un autre échantillon d'outremer fut digéré pendant dix jours, sous remplacement de l'eau évaporée dans la caisse à évaporation (qui n'était chauffée que le jour); sa couleur devint jaune-gris. Après le lavage complet du produit, sa proportion d'argent était de 71.83 pour 100 de l'outremer primitif, et 41.86 pour 100 de sodium étaient entrés en dissolution. A cette quantité de sodium répondent 69.77 pour 100 d'argent; donc la substitution s'est encore effectuée très-approximativement par équivalents.

La quantité d'argent plus grande, qui s'est trouvée dans le précipité, est due à l'action réductrice des combinaisons sulfurées de l'outremer, qui ont séparé un peu d'argent métallique (voir plus haut).

Dans cette seconde expérience, le sodium n'était pas non plus séparé en totalité de l'outremer, car celui-ci en renfermait 17.07 pour 100.

Dans une troisième expérience, où la digestion dura un mois, 79.13 pour 100 d'argent furent absorbés, ce qui correspond à 16.84 pour 100 de sodium.

La transformation à 120 degrés en tubes clos s'étant toujours opérée plus vite et avec plus de facilité, et l'outremer d'argent, ainsi préparé, ayant servi dans toutes les expériences ultérieures, cette réaction a dû aussi être examinée quantitativement.

On chauffa pendant sept heures à 120 degrés, dans un tube de verre soudé à la lampe, $0^{gr}.8064$ d'outremer avec $4^{gr}.1231$ de nitrate d'argent neutre. Le produit fut d'une couleur jaune, presque pure. On dosa l'argent resté en dissolution; on en trouva $1^{gr}.9761$. Donc, $0^{gr}.6371$ d'argent ont été introduits dans l'outremer jaune, ce qui, rapporté au bleu employé, revient à 79 pour 100. Cette quantité d'argent a pour équivalent 16.82 de sodium.

Par un dosage direct, on trouva dans la solution $0^{gr}.1386$ ou 17.18 pour 100 de sodium. Or, l'outremer bleu renferme 17.07 pour 100 de sodium, donc ce métal en a été séparé en totalité et remplacé par une quantité équivalente d'argent.

Il existait, en outre, dans la solution 0.24 pour 100 Si, 0.18 pour S (sous forme d'acide sulfurique) et 0.35 pour 100 Al (y compris Fe).

Ces dosages montrent que, si l'opération est faite avec succès dans un tube fermé, la réaction du nitrate d'argent sur l'outremer de sodium consiste en une substitution à tout le sodium d'une quantité équivalente d'argent; les réactions secondaires, qui ont lieu en même temps, sont si insignifiantes qu'elles doivent être considérées comme négligeables.

### ANALYSE DE L'OUTREMER D'ARGENT

La matière dont on s'est servi avait été obtenue au moyen du bleu pur de Marienberg bien lavé et traité par une solution d'argent concentrée, à 120 degrés; elle a été débarrassée

des grains noirs par le lavage simple. Examinée au microscope, cette substance était entièrement exempte d'éléments étrangers. Les analyses ont été exécutées avec des produits de préparations différentes et, en partie, à des moments différents. Néanmoins les résultats ont été parfaitement identiques.

Ces analyses offraient une certaine difficulté. En effet, lorsque la substance était détruite par les acides, la silice précipitée et rendue insoluble enveloppait toujours une petite quantité d'argent, qui ne pouvait pas être décelée ; et quant à décomposer par le carbonate de sodium, cette réaction, on le comprend, ne pouvait s'exécuter dans un creuset de porcelaine ni de platine.

On ne pouvait pas non plus employer de creuset d'argent, car l'argent réduit aurait adhéré aux parois et il n'aurait pas été possible de l'isoler en entier. Pour toutes ces raisons, quelques éléments ont dû être dosés séparément dans des portions de matières différentes.

Pour doser l'argent et le soufre total, on oxyda avec l'acide nitrique fumant et on traita le résidu de l'évaporation par le bicarbonate de soude, dans un creuset de porcelaine. L'argent, séparé par l'ébullition de la masse fondue, fut dosé à l'état de chlorure ou par la méthode de Volhard. Dans la solution aqueuse de la masse il fallait, avant de précipiter l'acide sulfurique, séparer aussi la silice.

Le silicium, l'argent et l'aluminium, ainsi que la petite proportion de sodium, furent appréciés de la manière suivante : la substance ayant été décomposée par l'acide chlorhydrique très-étendu, la liqueur, surnageant le précipité noir, fut évaporée séparément ; puis, après avoir rendu insoluble la silice qu'elle contenait, on y ajouta le précipité et on fit évaporer le tout.

Par ce moyen on a pu empêcher le sulfure et le chlorure d'argent d'être enveloppés par la silice. Par une digestion avec l'acide chlorhydrique et une dilution avec beaucoup d'eau, on put ensuite dissoudre l'aluminium et le sodium seuls.

Le résidu noir fut calciné, pendant une demi-heure, dans un courant d'hydrogène, afin de réduire le chlorure et le sulfure d'argent, puis on l'épuisa avec l'acide nitrique.

Cependant la silice restante (ainsi que le résidu argileux) renfermait encore de l'argent, et il a fallu reprendre deux fois la réduction et l'extraction par l'acide nitrique. Dans toutes les liqueurs réunies on précipita l'argent sous forme de chlorure.

Le résidu argileux n'a pas été recherché à part, il a été calculé d'après la proportion de silice contenue dans l'outremer.

Cette manière de procéder est parfaitement justifiée, car dans la transformation de l'outremer de sodium en outremer d'argent, très-peu de silice seulement est éliminé (0.24 pour 100), et le résidu argileux, dans ce dernier produit, ne s'élève en tout qu'à 0.81 pour 100.

L'eau ne saurait être dosée d'après la perte de poids pendant la calcination, parce que la substance est décomposée (avec élimination de soufre).

Dans tous les dosages, on trouva encore, dans l'outremer d'argent, 1 pour 100 de sodium (le potassium compris) qui, vu sa faible proportion, ne peut être considéré que comme une impureté.

Il est difficile de savoir sous quelle forme il faudrait considérer le sodium, au point de vue de la composition de la nouvelle substance. Doit-on en faire défalcation sous forme de sulfure, de sulfate, d'oxyde ou de silicate ?

On ne saurait admettre que la présence du sodium soit due à une portion de l'outremer primitif restée intacte, et qu'il faille introduire dans la composition son équivalent d'argent, car le produit employé pour l'analyse ne présentait, sous le microscope, aucun mélange de particules bleues. Il est beaucoup plus probable que cette petite quantité de sodium a existé dans l'outremer à l'état de silicate, ou peut-être de sulfosilicate analogue à la hauyne, qui n'a pas été éliminé par l'argent.

D'après cela, il faudrait faire déduction du sodium et, en même temps, d'une petite proportion de silicium, d'aluminium et de soufre.

En raison de l'incertitude de son origine et de sa très-faible quantité, on a préféré, dans les analyses ultérieures, n'en tenir aucun compte ; de cette manière au moins les autres éléments essentiels de l'outremer d'argent conservent leur rapport mutuel : on obtient seulement alors un chiffre un peu trop fort pour l'oxygène, qui se calcule par différence.

Voici la composition que présentait l'outremer d'argent, préparé avec du bleu pur de Marienberg et desséché à 140 degrés :

| | I. | II. | III. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 48.08 | 47.89 | 47.96 | 47.97 |
| Al (1) | 9.00 | 9.11 | 9.21 | 9.10 |
| Si | 10.09 | 10.09 | ..... | 10.09 |
| S (total) | 4.68 | 4.82 | ..... | 4.75 |
| Na (K compris) | 1.15 | 1.17 | 0.89 | 1.07 |
| $H^2O$ | 0.50 | 0.62 | 0.72 | 2.61 |
| Résidu argileux | 0.81 | .... | .... | 0.81 |

Après déduction de l'eau et du résidu argileux, et en négligeant le sodium, le calcul donne pour la composition de la substance les proportions suivantes :

| | | Rapports atomiques. | | |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 48.66 | 0.450 | ou | 3.00 |
| Al | 9.23 | 0.335 | | 2.23 |
| Si | 10.24 | 0.365 | | 2.43 |
| S | 4.81 | 0.150 | | 1.00 |
| O (par diff.) | 27.06 | 1.691 | | 11.27 |

Après la première publication de ces résultats dans un autre recueil, d'autres données sur cette composition ont été fournies par J. Philipp (3) et par R. de Forcrand et Ballin (4).

Philipp analysa la « masse d'un vert jaune sale » obtenue par l'ébullition de l'outremer avec du nitrate d'argent dans un vase ouvert. Malheureusement, dans ces analyses, il n'a pas été tenu compte du résidu argileux, et l'eau a été dosée d'après la perte de poids par la calcination, ce qui donne des résultats entièrement inexacts.

Les données publiées par Philipp ne peuvent donc servir pour contrôler celles obtenues par nous avec une substance homogène, d'un jaune pur ; néanmoins, même d'après ces analyses, il est hors de doute que la substance jaune verdâtre doit être considérée comme un outremer d'argent impur (5).

De Forcrand et Ballin ont préparé, d'après ma méthode, à 120 degrés, un outremer d'argent avec un bleu de la fabrique de Guimet, et leur produit, disent-ils, ne renfermait point de matières étrangères. La proportion d'argent a été trouvée de 46.63 pour 100 ; mais ces auteurs n'ont dosé ni l'eau ni le résidu argileux, et ils ne donnent aucun détail sur le séchage de la substance.

Tant de données manquant, il est impossible d'établir la véritable quantité d'argent

(1) En outre de ces nombres, on a trouvé dans d'autres analyses, Ag, 48.02 ; Al, 9.01 et 9.18.

(2) Calculé d'après le résidu argileux de l'outremer de sodium. (Voir plus haut.)

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1227.

(4) *Bulletin de la Société chimique* de Paris, t. XXX, p. 112.

(5) Philipp avait donné pour caractéristique de son produit qu'il est décomposé par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré, tandis que, d'après mon observation sur laquelle j'ai insisté dès le début, l'outremer d'argent est décomposé par les acides étendus (employés en excès bien entendu) avec formation de sulfure d'argent et de silice, mais sans une trace d'hydrogène sulfuré. Cette contradiction a été expliquée, dans le cours d'une discussion (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1888 et 2031), par ce fait que M. Philipp paraît s'être servi d'acide concentré. On conçoit, en effet, que l'acide chlorhydrique fort a dû former de l'hydrogène sulfuré, en décomposant le sulfure d'argent, qui avait d'abord pris naissance. Mais ce que l'on comprend moins, c'est que M. Philipp ait exécuté la réaction la plus importante d'un outremer, de telle sorte que la décompostion caractéristique dût nécessairement passer inaperçue.

Dans l'hypothèse, évidemment arbitraire, que ce produit renfermât juste autant d'eau et de résidu argileux que l'outremer d'argent sec, analysé par moi, et que j'avais préparé avec du bleu de Marienberg, sa proportion d'argent serait, d'après le calcul, de 47.92 pour 100.

Ces expériences seraient donc une confirmation des résultats fournis par les miennes.

Il en est de même de quelques autres analyses, qui ont été exécutées avec un outremer d'argent jaune, obtenu d'un bleu de Nuremberg (fabrique Zeltner). Après défalcation de l'eau et du résidu argileux, on trouva 47.96 et 48.02 pour 100 d'argent, 9.38 et 9.43 pour 100 d'aluminium.

### PROPRIÉTÉS ET RÉACTIONS DE L'OUTREMER D'ARGENT

L'outremer d'argent, préparé d'après la méthode ci-dessus, est une poudre jaune, parfaitement homogène, même sous le microscope, et constituée par des grains microscopiques jaunes et transparents, de forme irrégulière.

En couche mince, l'outremer d'argent se laisse traverser par la lumière, et on peut facilement observer son spectre d'absorption. Pour cela, il suffit de diriger le porte-fente de l'appareil sur une surface fortement éclairée, et de placer devant la fente un vase étroit avec de l'outremer d'argent en suspension dans l'eau. Le spectre s'étend avec continuité, depuis le rouge jusqu'au-delà du vert ; mais le bleu et le violet sont absorbés.

L'outremer d'argent est très-indifférent à la lumière. Après un quart d'heure d'exposition à la lumière solaire directe, sa couleur ne s'était pas sensiblement modifiée. A la longue les portions les plus voisines de la paroi du vase de verre, semblèrent d'un jaune légèrement brunâtre.

L'outremer d'argent ne peut supporter une haute température sans s'altérer. Dans l'air, sous la paraffine ou dans un courant d'azote ayant traversé une solution alcaline d'acide pyrogallique, dès que la température du bain d'huile atteint 180 degrés, la substance change de couleur et passe graduellement au brun verdâtre.

Par le chauffage au contact de l'air, la couleur est plusieurs fois modifiée.

Maintenu pendant plusieurs heures à 160 degrés, l'outremer d'argent prend une couleur jaune verdâtre, et devient vert à une température plus élevée. Si l'on chauffe encore davantage, la couleur devient d'un rouge de chair jaunâtre, puis elle passe au brun jaune et finalement (à la température rouge) au brun noir.

En même temps on perçoit une odeur d'acide sulfurique, et si le chauffage a lieu dans un tube, il se forme un dépôt de soufre.

L'outremer d'argent est décomposé instantanément par l'acide chlorhydrique concentré. Il se forme un précipité noir de sulfure d'argent, qui se dissout facilement sous l'action de la chaleur, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. La liqueur, devenue blanchâtre, brunit au contact de l'eau, par suite de la régénération du sulfure d'argent.

L'acide nitrique concentré décompose la substance en quelques instants, même à froid. Le sulfure d'argent précipité est facilement oxydé par la chaleur.

L'acide sulfurique concentré ou fumant colore l'outremer d'argent en un beau vert, sans dégagement de gaz, lentement à froid, et rapidement si l'on chauffe modérément. En chauffant davantage, la substance est décomposée et il se dégage de l'acide sulfureux.

Ceci est en contradiction avec les indications de Forcrand et Ballin, d'après lesquels l'outremer d'argent n'est pas attaqué par les acides concentrés.

Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique étendus et en excès, décomposent l'outremer d'argent lentement à froid et rapidement à chaud; il se forme en même temps un précipité de silice gélatineuse mélangé avec du sulfure d'argent et du soufre. Il ne se dégage point d'hydrogène sulfuré, car un papier humecté d'une solution de plomb reste parfaitement incolore au-dessus de la liqueur; en revanche, on perçoit une légère odeur d'acide sulfureux.

Lorsque l'outremer d'argent est décomposé par l'acide chlorhydrique suffisamment étendu, tout l'argent se trouve dans le précipité, à l'état de sulfure et en partie à l'état de

chlorure. Si l'on décompose par l'acide nitrique, une notable partie de l'argent se trouve dans la solution.

Une solution de soude légèrement concentrée noircit rapidement la substance à la température de l'ébullition. Le précipité est formé principalement de sulfure et d'oxyde d'argent, tandis que la silice, l'alumine et un peu d'oxyde d'argent sont en dissolution.

Le carbonate de soude et l'ammoniaque n'agissent pas d'une manière appréciable, même à chaud (du moins par une courte ébullition).

Le sulfure d'ammonium, chauffé avec l'outremer, lui communique lentement une légère teinte noire; à la température ordinaire, cette coloration ne se produit pas.

Le sulfure de sodium noircit lentement l'outremer à chaud.

L'hydrogène sulfuré en dissolution aqueuse n'a pas d'action à froid; en chauffant, il se développe une coloration noire, qui ne paraît être que superficielle.

Les bromures, chlorures et iodures du potassium, sodium, lithium et ammonium colorent l'outremer d'argent en vert par une ébullition prolongée. Un peu d'argent et de métal alcalin à l'état haloïdal se dissolvent et peuvent être précipités par un excès d'eau. La poudre verte isolée après le traitement par l'ammoniaque ou le cyanure de potassium, contenait toujours de l'argent (même après avoir été bouillie pendant toute une journée avec du chlorure de sodium et de l'iodure de potassium); une partie seulement de l'argent avait été élimininée et remplacée par du métal alcalin ou par de l'ammonium.

Dans un tube fermé, à 130 ou 140 degrés, l'action des solutions haloïdalcalines fut plus énergique. Après huit heures de chauffe, on obtint des produits d'une belle couleur bleu azuré; en même temps, il s'était formé des petits cristaux de sels haloïdes doubles d'argent et de métal alcalin.

Avec l'iodure d'ammonium, la poudre était d'un beau vert clair (des particules d'un bleu pur s'y montrèrent aussi) et, comme dans les autres expériences, on pouvait en extraire une notable quantité d'argent au moyen du cyanure de potassium.

Mais tous ces produits d'une belle couleur, complétement extraits avec le cyanure de potassium et lavés, contenaient encore de l'argent, que l'on aurait sans doute pu éliminer entièrement en continuant à chauffer avec une solution alcaline.

Les substances bleues étaient décomposées par les acides étendus, souvent avec un vif dégagement d'hydrogène sulfuré; ce qui prouve que la quantité de l'argent encore existant n'était plus suffisante pour fixer ce corps.

Le produit vert obtenu avec l'iodure d'ammonium donna du gaz ammoniac, lorsqu'on le chauffa avec une forte solution de soude.

Lorsqu'on chauffe des portions sèches d'outremer d'argent avec les alcalis haloïdes, la masse verdit avant même d'entrer en fusion. Après la fusion et l'extraction par le cyanure de potassium, il reste une poudre bleu foncé, d'un aspect plus ou moins agréable, que l'on peut obtenir complétement exempte d'argent. Ce métal s'est combiné avec l'alcali haloïde et a formé un sel double décomposable par l'eau.

Le mélange d'outremer d'argent et de chlorure ou d'iodure d'ammonium est aussi coloré en vert, si l'on ne chauffe que juste assez pour que le sel ammoniacal commence à s'évaporer. Si l'on chauffe davantage, la couleur devient noirâtre et déplaisante (sans doute par la dissociation des sels ammoniacaux), et le produit, suspendu dans l'eau, est floconneux et décomposé.

La masse verte, obtenue avec le sel ammoniac, donne beaucoup de chlorure d'argent par l'extraction avec une solution ammoniacale, tandis que le produit vert qui reste absorbe de l'ammonium, car en le chauffant avec de la soude il dégage du gaz ammoniac.

L'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, chauffés avec l'outremer d'argent à 130 ou 140 degrés, dans un tube fermé, pendant quarante-huit heures, donnèrent une poudre verte, dont le cyanure de potassium a extrait un peu d'argent, et qui, sous l'action de la chaleur, répandait une odeur de sulfure d'éthyle ou de sulfure de méthyle.

La substitution du radical alcoolique à la place de l'argent parut s'accomplir avec beau-

coup de difficulté, et on ne pouvait élever davantage la température, car l'outremer se serait décomposé.

De nouvelles expériences ont montré que le chlorure de méthyle gazeux donne, avec l'outremer d'argent ou de sodium chauffés, du sulfure de méthyle et du chlorure d'argent ou de sodium. Mais je n'ai pas poursuivi davantage ces réactions, qui ne paraissent pas d'un emploi commode pour la recherche de la nature chimique de l'outremer.

Il y a quelque temps, de Forcrand (1) a chauffé à 180 degrés l'outremer d'argent avec de l'iodure d'éthyle (dont il ignorait les inconvénients ci-dessus), quatre ou cinq fois pendant soixante heures. Il obtint ainsi une poudre gris clair (dont il n'a pas communiqué d'analyse). Suivant l'auteur, cette poudre n'est que de l'outremer à un assez haut degré de décomposition; on peut affirmer néanmoins qu'elle contenait, dans une certaine proportion, une combinaison organique. Le produit formé de cette manière paraît aussi passer au bleu pâle, sous l'action du chlorure de sodium et de la chaleur, et donner du chlorure d'éthyle.

On a étudié aussi la manière dont l'outremer d'argent se comporte avec divers gaz à une haute température.

Chauffé lentement dans le chlore, etc., cet outremer se colore en un vert terne; il se forme du chlorure d'argent, pouvant être extrait par une solution de cyanure de potassium; chauffé davantage dans un courant de chlore, la couleur d'abord verte du produit devient rouge de chair avec une teinte jaunâtre.

Ces produits verts et rouge jaunâtre sont d'un ton un peu plus pur que lorsqu'on chauffe l'outremer d'argent au contact de l'air; mais, comme dans ce cas, ils fournissent, avec l'iodure de potassium ou de sodium, des verts bleus ou des verts purs, tandis que l'outremer d'argent jaune, qui n'est pas chauffé, donne des outremers alcalins d'un beau bleu.

Chauffé avec de l'iode, l'outremer d'argent prend une couleur de chair rougeâtre, et il se forme de l'iodure d'argent. Ce produit donne également un outremer vert par la fusion avec l'iodure de potassium.

Lorsqu'on chauffe légèrement l'outremer d'argent dans l'acide chlorhydrique gazeux et sec, il se colore rapidement en un beau vert, puis, si l'on élève la température, il passe au rouge de chair. Au moyen du cyanure de potassium, on pouvait extraire du produit vert (et aussi de celui couleur de chair) beaucoup de chlorure d'argent. Chauffé avec de l'iodure de potassium, les deux produits ont été reconnus pour des outremers verts impurs et se trouvant dans un certain degré de décomposition.

Dans l'hydrogène, l'outremer d'argent, chauffé au rouge, devient d'abord plus foncé, puis d'un noir intense. A l'aide d'un papier de plomb, on pouvait constater le dégagement d'une faible quantité d'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène sulfureux gazeux noircit l'outremer d'argent à une température modérée, puis au bout de quelques instants, la masse est d'un vert uniforme. Une décomposition énergique doit avoir lieu, car au microscope on distingue dans le produit des parcelles de natures differentes, dont une partie doit être du sulfure d'argent précipité.

D'après les réactions et les analyses que nous avons citées, la substance résultant de l'action du nitrate sur le bleu d'outremer est incontestablement un outremer d'argent, dont le degré de pureté égale celui de l'outremer bleu de la meilleure qualité. On a démontré plus haut que la transformation est due à l'échange d'un équivalent de sodium contre un équivalent d'argent. Cependant, on peut se demander s'il n'y a pas là une transposition moléculaire plus profonde, par exemple, entre l'argent et l'aluminium. Mais cette objection est très-peu vraisemblable, elle se trouve, en outre, écartée par ce fait que nous avons mentionné et qu'on pourra encore démontrer plus rigoureusement, que si dans l'outremer d'argent on remplace l'argent par son équivalent de sodium ou de potassium, on reproduit les outremers alcalins bleus.

Par conséquent, l'outremer d'argent jaune est sûrement une combinaison d'argent *cor-*

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 161.

*respondant* à l'outremer bleu de sodium. Une légère différence, c'est que, dans le premier, les combinaisons de l'acide sulfureux, qui d'ailleurs sont secondaires, ont été en partie transformées en sulfates par le nitrate d'argent.

L'outremer d'argent ne donnant pas d'hydrogène sulfuré avec les acides, il n'y a pas à craindre d'actions secondaires de l'acide sulfureux, qui, dans le cas de l'outremer de sodium, rendent si difficile l'étude des diverses réactions. La facilité avec laquelle on peut observer les phénomènes chimiques de l'outremer d'argent est de la plus grande utilité pour l'étude des outremers en général.

C'est dans ce but surtout que l'on a recherché, par l'analyse quantitative, les réactions que présente l'outremer d'argent avec l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, la soude, l'hydrogène et divers alcalis haloïdes.

Zurich, au laboratoire de *Chimie technicologique du Polytechnicum.*

---

## Second Mémoire.

---

## DEUXIÈME PARTIE

(Extrait des *Annalen der Chimie* Février, 1880).

### ACTION DES ACIDES ÉTENDUS SUR L'OUTREMER D'ARGENT

L'*acide chlorhydrique* étendu, employé en excès considérable, décompose facilement l'outremer d'argent jaune, à une température modérée, sans trace de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le précipité noir renferme une partie de l'argent à l'état de chlorure et une autre partie à l'état de sulfure. Il importait, dès lors, de rechercher combien d'argent se trouve dans l'une de ces combinaisons et combien dans l'autre.

On s'assura d'abord que le sulfure d'argent récemment précipité n'est pas décomposable par l'acide chlorhydrique du même degré, et qu'on n'en peut extraire de chlorure d'argent par une solution ammoniacale. En sorte que l'on a pu se servir de cet acide pour la réaction, et séparer simplement le chlorure d'argent du sulfure au moyen de l'ammoniaque.

On prit de l'outremer d'argent préparé avec du bleu pur de Marienberg, à 120 degrés, séché à 140 degrés et pesé. On le délaya finement dans l'eau et on le décomposa par un excès d'acide chlorhydrique étendu, au bain-marie.

La quantité d'eau était assez grande pour que tout le chlorure d'argent pût être précipité, sans qu'il se formât de silice gélatineuse pour l'envelopper.

Le précipité ayant été séparé par le filtre et lavé, on en retira le chlorure d'argent, en le traitant à plusieurs reprises par l'ammoniaque, à l'abri de la lumière.

Le dosage n'a pu être obtenu par évaporation de la liqueur ammoniacale et calcination du résidu, parce que celui-ci renfermait toujours un peu de silice. Il fut réduit par le carbonate de potassium sodé et dosé par la méthode de Volhard.

Le sulfure d'argent, recueilli à part, fut traité une seconde fois par l'ammoniaque afin de vérifier si l'extraction du chlorure a été complète. La quantité d'argent qu'on parvint encore à extraire augmente à peine le résultat de $^1/_{10}$ pour 100. Le sulfure d'argent n'étant pas absolument insoluble dans l'ammoniaque, l'extraction de cette petite quantité d'argent s'explique suffisamment.

Deux expériences, exécutées comme on vient de le dire, ont donné, par l'extraction ammoniacale, 32.09 et 32.62 pour 100 Ag, rapporté à l'outremer affranchi d'eau et d'argile. L'outremer d'argent renfermant 48.66 pour 100 Ag, il a été retenu dans le résidu 16.57 et 16.04 pour 100 Ag, sous forme de $Ag^2S$.

Or 16.22 pour 100 Ag étant le tiers de l'argent total, et la moyenne des nombres ci-dessus étant 16.30, on est arrivé à ce résultat surprenant que, dans la décomposition de l'outremer d'argent par l'acide chlorhydrique, *un tiers* de l'argent est précipité à l'état de sulfure et *deux tiers* à l'état de chlorure.

Il est démontré, par une expérience qui sera décrite plus loin (susceptibilité de la hauyne d'être transformée en outremer blanc), que le soufre qui, lorsque l'outremer est décomposé par un acide, se dégage sous forme de $H^2S$, ne peut pas provenir d'une combinaison avec l'aluminium, dans la molécule d'outremer, mais qu'il y existait sans doute à l'état de sulfure de sodium. Par conséquent, le mode de décomposition de l'outremer d'argent doit faire conclure qu'un tiers du soufre de cet outremer y est combiné avec de l'argent sous forme de sulfure, tandis que les deux autres tiers sont liés à de l'oxygène.

Un autre outremer d'argent, préparé avec le même bleu que le précédent, fut décomposé par un excès d'*acide nitrique* très-étendu et froid.

Dans deux expériences, la solution séparée du sulfure d'argent donna 32.74 et 33.04 pour 100 d'argent; le précipité renfermait, par conséquent, 15.92 et 15.62 pour 100 Ag à l'état de $Ag^2S$. C'est sans doute parce que le sulfure d'argent lui-même est facilement attaqué par les acides forts qu'on a trouvé un peu plus d'argent en dissolution. Néanmoins, on voit encore ici qu'un tiers de l'argent de l'outremer est combiné au soufre et deux tiers à l'oxygène.

Pour la fabrication de l'outremer d'argent, les sels de sodium et le soufre sont employés en excès, et ce qui n'est pas retenu par la combinaison est éloigné plus tard par le grillage ou le lavage. Les expériences précédentes ne sauraient donc, en aucune façon, indiquer un rapport fixé d'avance entre le sodium et le soufre. La régularité observée ne peut être tout au plus qu'un effet du hasard, très-invraisemblable d'ailleurs.

Afin d'être fixé à ce sujet, on transforma en outremer d'argent un bleu très-pur, provenant d'une fabrique de Nuremberg; on opéra avec toutes les précautions nécessaires. La proportion d'argent, dans ce produit, a été trouvée, dans deux expériences, de 47.96 et 48.02 pour 100, et, par suite, très-rapprochée de celle de l'outremer d'argent préparé avec le bleu de Marienberg. Sous l'action de l'acide nitrique étendu, 30.96 pour 100 d'argent et, dans une seconde expérience, 31.28 pour 100 se sont dissous, tandis que le résidu, dosé séparément, renfermait 16.36 pour 100 d'argent combiné à du soufre.

Ces chiffres sont aussi concordants que cela est possible en pareil cas, car l'identité absolue ne saurait être atteinte dans un produit provenant de fabriques différentes et préparé avec une substance qui n'est pas chimiquement pure.

### ACTION DU CHLORURE DE SODIUM

Les conclusions tirées des expériences dont il vient d'être question se trouvent complétées et confirmées par la manière dont l'outremer d'argent se comporte avec une solution bouillante de chlorure de sodium; tandis que, fondu avec les métaux alcalino-haloïdaux, il échange la totalitéde son argent contre le métal alcalin, il n'en cède qu'une partie seulement à une solution bouillante de sel marin.

Pour étudier quantitativement cette réaction, on prit un poids connu d'outremer d'argent séché à 140 degrés (préparé au moyen du bleu de Marienberg) et on le chauffa longtemps, à l'abri de la lumière, dans une petite cornue munie d'un réfrigérant à reflux. La substance, qui était d'un jaune pur, passa rapidement au vert clair, puis au vert foncé; en même temps, de petites masses blanches de chlorure d'argent étaient disséminées au milieu de la substance.

La solution saline était évidemment saturée par le chlorure d'argent, car lorsque, l'ébullition achevée, on ajouta de l'eau, il se produisit un abondant précipité de ce chlorure. Il fut extrait complétement au moyen de l'ammoniaque employée à plusieurs reprises, puis il fut dosé.

Après vingt-quatre heures d'ébullition, avec quatorze fois plus de chlorure de sodium qu'il n'en faut pour la séparation complète de l'argent, on a pu extraire, sous forme de chlorure, 32.47 pour 100 Ag, rapporté à l'outremer d'argent employé exempt d'eau et d'argile. Par conséquent, les deux tiers d'argent ont été éliminés (théoriquement 32.44 pour 100).

Pour reconnaître si, par une réaction encore plus prolongée, on pourrait extraire plus d'argent, on fit une seconde expérience, dans laquelle on employa dix-sept fois la quan-

tité de chlorure de sodium nécessaire et où on fit durer l'ébullition violente pendant trente-six heures sans interruption. On obtint, à l'état de chlorure, 37.78 pour 100 d'argent.

Cependant, dans une troisième expérience, où l'on chauffa pendant quarante-huit heures avec douze fois la quantité de sel marin nécessaire, on n'a trouvé dans le chlorure d'argent précipité que 33.77 pour 100 d'argent.

Ainsi donc, 32.4 pour 100 d'argent sont éliminés facilement de l'outremer d'argent, et l'ébullition prolongée pendant vingt-quatre nouvelles heures n'en extrait plus qu'une faible quantité, due probablement à une décomposition plus profonde de la substance.

Il faut donc nécessairement conclure de ces expériences que deux tiers de l'argent contenu dans l'outremer d'argent sont plus faciles à remplacer par le sodium que le dernier tiers, lequel doit, par conséquent, exister dans la molécule d'outremer sous forme d'une combinaison différente et plus forte.

La suite de cette recherche conduisait de plus en plus à la conviction que le bleu d'outremer ordinaire doit être considéré comme une combinaison d'un silicate avec un sulfure de sodium. Cette opinion, comme on le voit par l'histoire des théories sur l'outremer, a déjà plusieurs fois été exprimée ; mais elle a été rejetée, dans ces derniers temps surtout. Si l'on part de cette manière de voir, on trouve que, dans l'outremer d'argent, le silicate d'argent renferme deux fois plus d'atomes Ag que le sulfure d'argent qui lui est juxtaposé et que, par l'ébullition avec une solution de sel marin, l'argent du silicate seul est remplacé.

D'après cela, le nouveau produit qui, sous le microscope (grossissement 690), présente l'aspect d'une poudre parfaitement homogène, d'une couleur vert marin, composée de grains transparents irréguliers, ce produit sera un outremer pouvant être envisagé comme une combinaison de silicate de sodium et de sulfure d'argent, dans laquelle il y a deux fois plus d'atomes de sodium que d'atomes d'argent.

Les réactions s'accordent avec cette manière de voir. En effet, ce corps est décomposé par un excès d'acide chlorhydrique étendu, sans dégagement d'hydrogène sulfuré, et donne du sulfure d'argent non mélangé avec du chlorure d'argent. L'acide nitrique étendu et froid agit d'une manière analogue : la liqueur séparée du sulfure d'argent ne renferme pas d'argent en dissolution.

L'outremer d'argent jaune, traité par une solution de soude, se décompose facilement en $Ag^2S$ et $Ag^2O$, tandis que ce corps vert est très-résistant, même à la lessive sodique chauffée. Ceci semble indiquer qu'ici le silicate est déjà combiné au sodium, de sorte que le déchirement de la molécule n'est pas possible, tandis que dans l'outremer d'argent, le silicate d'argent se décompose facilement et toute la molécule se déchire.

Ce qui est frappant dans ce corps vert, c'est que, chauffé assez faiblement, il se change rapidement en un beau bleu. Sous le microscope, le produit apparaît sous la forme d'une poudre homogène formée de grains bleus. Il est décomposé par l'acide chlorhydrique en donnant du sulfure d'argent.

D'après une observation, sur laquelle nous reviendrons, en fondant l'outremer d'argent avec les alcalis haloïdes, tout l'argent est remplacé par le métal alcalin. Il était donc rationnel de se demander si cette substance verte, qui renferme du sodium et de l'argent, subit la même modification en présence de l'iodure de potassium. En effet, l'argent est, éliminé à l'état d'iodure, qui peut être extrait par une solution de cyanure de potassium, et il reste un outremer d'un beau bleu, ne renfermant pas d'argent, mais du sodium et du potassium. D'après les hypothèses précédentes, cet outremer doit être un silicate de sodium combiné avec un sulfure de potassium.

Les réactions que nous avons indiquées ne supposent pas nécessairement que la substance verte soit une seule individualité chimique, vu qu'un mélange d'outremer d'argent et d'outremer de sodium se serait comporté de la même manière. Mais le fait que, même par une ébullition de plusieurs jours avec une solution de sel marin, le déplacement de l'argent n'a pas été augmenté, que la substance verte est composée uniquement de grains uniformément colorés en vert, qu'elle résiste à la lessive de soude et possède des propriétés caractéristiques au point de vue de la chaleur, tout cela doit faire présumer que ce pro-

duit n'est pas un mélange, mais une combinaison d'outremer, dans laquelle le métal monoatomique est représenté en partie par du sodium et en partie par de l'argent. Malgré cela, je ne considère pas encore la justesse de cette manière de voir comme démontrée; mais une étude plus rigoureuse de la substance et de ses dérivés n'a pu être entreprise jusqu'à présent.

Il résulte de l'action du sel marin sur l'outremer d'argent que deux tiers de l'argent y sont combinés autrement que le tiers restant. Cette observation s'est trouvée confirmée, dans l'intervalle, par un travail dû à de Forcrand et Ballin (1).

Sans savoir que, une année auparavant, j'avais déjà publié un article sur la réaction entre l'outremer d'argent et les alcalis haloïdes, les chimistes susnommés instituèrent dans la même direction des expériences avec de l'outremer d'argent préparé selon mon procédé.

Après vingt-cinq heures d'ébullition avec une solution de chlorure de sodium, ils obtinrent un produit d'un bleu gris. On n'avait sans doute pas évité l'influence de la lumière, et c'est pourquoi la couleur verte du produit véritable a été masquée par du chlorure d'argent violet. Après l'extraction du chlorure d'argent, il y avait encore dans le produit 15.85 pour 100 d'argent.

Dans une expérience qui avait duré cinquante heures, la proportion d'argent, dans le résidu extrait par l'ammoniaque, était encore de 15.30 pour 100, et même après soixante-quinze heures d'ébullition, il est encore resté 15.40 pour 100 d'argent, qui n'avaient pu être extraits.

Comme l'outremer d'argent employé par les auteurs renfermait 46.63 pour 100 d'argent (rapportés toutefois à la substance contenant de l'eau et de l'argile, vu qu'on ne cite pas d'analyses y relatives), donc ici aussi, comme dans mes propres expériences, deux tiers d'argent ont été retirés, tandis qu'un tiers n'a pu être éliminé et a dû, par conséquent, être plus fortement combiné.

Il est singulier que les auteurs concluent de leurs expériences que « cette limite correspond à une substitution des trois quarts (!) de l'argent; qu'il y en a donc un quart que l'on ne peut enlever par ce moyen, » et que c'est une réaction contraire qui empêche cette extraction.

Les expériences de ces deux chimistes français ont pour moi une importance toute particulière, parce que, en partant d'un bleu de la fabrique de Guimet, à Lyon, ils ont obtenu un outremer d'argent qui avait presque exactement la même proportion d'argent et se comportait quantitativement de la même manière avec la solution de sel marin, que l'outremer d'argent préparé par moi au moyen du bleu de Marienberg et de Nuremberg.

### ACTION DE LA LESSIVE DE SOUDE

L'outremer d'argent séché à 140 degrés et pesé, ayant été chauffé avec de la lessive de soude étendue, se changea en une masse d'un brun noir. Dans la liqueur alcaline séparée par le filtre, il y avait un peu d'oxyde d'argent en dissolution, tandis que le précipité renfermait $Ag^2S$, $Ag^2O$ et ce qu'on appelle le résidu argileux. L'oxyde d'argent fut extrait par l'acide nitrique très-étendu, et titré ensemble avec celui qui se trouvait dans la solution alcaline.

On a trouvé 30.45 pour 100 d'argent (rapportés à la substance purifiée d'eau et d'argile), sous forme d'oxyde. Donc, 18.21 pour 100 ont été précipités à l'état de sulfure, c'est-à-dire un tiers de l'argent total (16.22 pour 100). L'excès est dû évidemment à l'action de la soude sur une portion du soufre libre, qui est précipité de l'outremer d'argent par les acides, et qui provient sans doute d'un polysulfure. Sous l'action de la lessive chaude, ce soufre occasionne la formation de sulfure de sodium et, par suite, le changement d'une nouvelle quantité d'argent en sulfure.

Si l'on fait abstraction de l'argent à l'état de sulfure, qui n'est plus élevé que de 2 pour 100, on voit que, dans sa décomposition par la soude, comme dans les réactions précé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 112.

dentes, deux tiers de l'argent doivent être liés à de l'oxygène dans la molécule d'outremer et un tiers à du soufre.

ACTION DE L'HYDROGÈNE

L'outremer d'argent, calciné dans un courant d'hydrogène, présente un phénomène singulier. On se serait attendu à ce que tout l'argent fût réduit et que le soufre se dégageât à l'état d'hydrogène sulfuré. Au lieu de cela, ce gaz se développe en quantité très-faible, tout juste suffisante pour être décelée par le papier de plomb, tandis que la substance prend une coloration noire.

Pour apprécier quantitativement cette réaction, on a fait trois expériences, dans lesquelles de l'outremer d'argent, séché à 140 degrés, a été introduit dans un creuset de Rose et, chauffé pendant assez longtemps au rouge par un violent feu de gaz, au milieu d'un courant d'hydrogène sec et purifié par le permanganate de potasse.

Pour la première expérience, on employa $1^{gr}.2145$ d'outremer d'argent. Après une heure et quart de chauffe, le creuset fut refroidi d'abord dans un courant d'hydrogène et ensuite dans le dessiccateur ; après quoi on le pesa.

Comme, après une nouvelle calcination d'une heure dans l'hydrogène, le poids de la matière contenue dans le creuset ne diminua que de $0^{mgr}.5$, on pouvait considérer la réaction comme terminée. La perte de poids subie par la substance était de 5.09 pour 100. La masse noire fut arrosée d'acide nitrique étendu. La réaction s'opérant trop lentement et avec dégagement de vapeurs nitreuses, on fit digérer au bain-marie, ce qui était imprudent, car le sulfure d'argent pouvait être beaucoup plus facilement attaqué. La liqueur, isolée par le filtre du résidu noir, renfermait 18.74 pour 100 d'argent.

Une seconde expérience donna, après deux heures de chauffe, un poids constant et une perte de 5.27 pour 100. La digestion du résidu noir se fit à froid et dura longtemps. On trouva dans la solution 18.07 pour 100 d'argent. Le résidu, après décomposition par le carbonate de potassium sodé et le nitre et séparation de la silice, renfermait 4.68 pour 100 de soufre, c'est-à-dire juste autant qu'il y en a toujours dans l'outremer d'argent. La calcination dans un courant d'hydrogène n'élimina donc pas une quantité de soufre appréciable.

La troisième expérience avec $0^{gr}.8134$ de substance donna 5.26 pour 100 comme perte de poids. Le résidu noir, après trois quarts d'heure de digestion dans l'acide nitrique, lui céda 18.33 pour 100 d'argent.

Les résultats numériques obtenus montrent donc avec un accord parfait que, par la calcination avec l'hydrogène, on n'enlève pas de soufre à l'outremer d'argent. Bien plus, la partie du soufre (la moitié du soufre total) qui n'avait pas encore été combinée à l'argent, celle qui est séparée par les acides à l'état libre ou d'acide sulfureux ou sulfurique, même cette partie se combine à l'argent pour former du sulfure, de sorte que tout l'argent de l'outremer existe dans le produit de la calcination sous forme de $Ag^2S$.

Les expériences ci-dessus ont donné dans le résidu 4.68 pour 100 de soufre et 30.59 pour 100 d'argent, tandis que la quantité équivalente au soufre total est 31.59 pour 100 d'argent. Cette différence s'explique par la difficulté de séparer l'argent métallique du sulfure d'argent.

On peut s'étonner que le sulfure d'argent ne soit pas réduit par la calcination dans un courant d'hydrogène ; mais le fait s'explique par la fritte que subit la substance.

Dans la première expérience, où on a calciné très-fortement et pendant très-longtemps, la substance qui reste après la digestion dans l'acide nitrique et qui renferme le sulfure d'argent et le silicate, était si réfractaire à l'acide nitrique, qu'il a été nécessaire, pour l'oxyder complétement, de chauffer pendant cinq heures au bain-marie avec de l'acide fumant, ce qui évidemment ne pouvait tenir qu'à la fritte de la masse silicateuse, qui enveloppait les particules de sulfure d'argent.

La perte de poids constante constatée à la suite de la calcination de l'outremer d'argent dans une atmosphère d'hydrogène, se compose de 0.61 pour 100 d'eau, que renferme encore la substance séchée à 140 degrés, et de l'oxygène qui se dégage pendant la

réduction de l'argent du silicate et pendant celle des sulfites et sulfates, qui existent en petite quantité.

### ACTION DES MÉTAUX ALCALINO-HALOIDES

En chauffant l'outremer d'argent avec des alcalis haloïdes pulvérisés et en excès, jusqu'à la fusion, on peut très-facilement remplacer dans la substance tout l'argent par du métal alcalin. A une assez basse température déjà apparaît une coloration verte, mais la réaction ne semble s'achever que lorsque la masse s'est ramollie.

Les outremers alcalins, qui ont pris naissance, sont mélangés respectivement avec du chlorure, bromure ou iodure d'argent, dont une partie a formé, avec l'excès du métal alcalin, un sel double décomposable par l'eau. Après le refroidissement, la masse fondue est lessivée avec de l'eau et une solution étendue de cyanure de potassium, et l'on a le nouvel outremer.

Avec les iodures, la réaction s'opérait avec le plus de facilité, et le produit obtenu avait la couleur la plus pure ; les bromures et surtout les chlorures agissent moins bien. Avec ces derniers sels, les outremers alcalins résultants étaient d'un aspect floconneux et semblaient décomposés lorsqu'on les examinait au microscope.

La facilité plus grande avec laquelle agissent les iodures est due essentiellement à leur température de fusion inférieure ; car, nous l'avons déjà dit, l'outremer d'argent ne peut être fortement chauffé sans se décomposer.

Des outremers alcalins ainsi obtenus, celui préparé avec l'iodure de potassium a seul été soumis à une recherche analytique approfondie. Cependant l'analogie parfaite des réactions de l'iodure de sodium et de l'iodure de lithium ne permet pas de douter que les outremers fournis par ces sels ont également la même composition que le bleu d'outremer qui a servi de point de départ.

### TRANSFORMATION DE L'OUTREMER D'ARGENT EN OUTREMER DE POTASSIUM

0gr.8024 d'outremer d'argent séché à 140 degrés furent mélangés intimement avec 4gr.4019 d'iodure de potassium pur et anhydre, et chauffés jusqu'au commencement de la fusion dans un creuset couvert.

La masse refroidie fut épuisée avec une très-grande quantité d'eau, puis le potassium dissous fut dosé. Dans l'outremer formé, il était entré 0gr.1333 de potassium. Cet outremer, après l'extraction par une solution de cyanure de potassium, ne renfermait plus qu'une trace d'argent, de sorte que l'argent de l'outremer précédent (0gr.3857) a été remplacé par une quantité presque équivalente de potassium, car 0gr.3857 d'argent ont pour équivalent 0gr.1396 de potassium.

### OUTREMER DE POTASSIUM

Lorsqu'on préparait l'outremer de potassium, d'après le procédé précédent, sur une échelle un peu plus grande, on remarquait toujours la présence dans le produit d'une très-petite quantité de paillettes d'argent très-fines, qui étaient dues sans doute à l'action réductrice de l'acide sulfureux contenu dans l'outremer, et qu'on ne pouvait éloigner par le lavage sans une grande perte de substance. Une digestion de toute la masse dans une solution étendue d'iode, suivie de l'extraction par le cyanure de potassium, a permis d'enlever l'argent jusqu'à un faible reste.

L'outremer de potassium, qui a servi pour les analyses, a été séché à 140 degrés jusqu'à ce que son poids devînt constant, et provenait de deux préparations différentes.

Le produit de la première préparation (I) n'a été traité qu'une fois par l'iode et le cyanure de potassium ; mais celui de la seconde (II) a été soumis plusieurs fois à ce traitement.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| K | 24.66 (1) | 24.42 (2) |
| Al | 13.48 | 13.51 |
| S (total) | 7.16 | 6.79 |
| Si | 14.74 | 15.29 |
| Résidu argileux | 1.03 | — |
| Ag | 0.22 | 0.13 |
| $H^2O$ (3) | 1.33 | — |

La seconde analyse montre une proportion un peu plus faible de soufre et de potassium, et un peu plus de silicium.

La cause de ces différences est très-probablement le traitement répété par l'iode de la substance qui a servi à l'analyse II.

La petite quantité d'argent, l'eau qui n'a pas été chassée par la température de 140 degrés, et le résidu argileux indestructible par les acides, n'appartiennent pas à la combinaison d'outremer, et il est indispensable d'en faire abstraction si l'on veut arriver à une notion juste sur la composition de ce corps. En calculant ainsi, on obtient les nombres suivants :

| | I. | II. | Moyennes. | Rapports atomiques. | |
|---|---|---|---|---|---|
| K | 25.31 | 24.98 | 25.19 | 0.644 ou | 2.88 |
| Al | 13.83 | 13.86 | 13.84 | 0.503 | 2.25 |
| Si | 15.13 | 15.68 | 15.40 | 0.550 | 2.46 |
| S | 7.34 | 6.94 | 7.14 | 0.223 | 1.00 |
| O (par différence) | 38.39 | 38.54 | 38.43 | 2.401 | 10.76 |

Ainsi, d'après les résultats de l'analyse, l'outremer de potassium présente un rapport atomique tout à fait semblable à celui de l'outremer d'argent et, par suite, les autres réactions qui ont lieu en même temps que la substitution du potassium à l'argent, ont trop peu d'importance pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte.

L'outremer de potassium apparaît sous le microscope (grossissement : 690) comme une poudre homogène composée de grains bleus et transparents de forme irrégulière.

La belle couleur bleu foncé de l'outremer de potassium présente une légère teinte verdâtre, lorsqu'on la compare avec le bleu de Marienberg, et ce dernier semble un peu plus rouge.

Comme dans plusieurs préparations l'outremer de potassium obtenu était d'un bleu verdâtre, j'en ai cherché la cause, et j'ai reconnu que le mode de chauffage exerce une certaine influence. En effet, lorsque l'outremer d'argent était d'abord chauffé seul au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il prît une couleur rosée, l'outremer résultant de sa fusion avec de l'iodure de potassium ou de sodium n'était pas bleu, mais d'un beau vert gazon.

Ce phénomène nous a conduit à examiner de plus près l'outremer d'argent chauffé au contact de l'air. On s'est servi, à cet effet, du résidu jaune rougeâtre que l'on obtient pendant le dosage de l'eau de l'outremer d'argent, en chauffant celui-ci jusqu'au commencement du rouge.

Qualitativement, ses réactions avec les acides étendus et la solution de soude ne diffèrent pas de celles de l'outremer d'argent jaune ; il ne fut pas non plus noirci par le sulfure d'ammonium, ce qui démontre l'absence de sels d'argent isolés.

Le produit grillé qui provenait de 1gr.5312 d'outremer d'argent séché à 140 degrés fut mélangé avec beaucoup d'eau et décomposé par l'acide nitrique très-étendu. Le liquide, séparé du sulfure d'argent, renfermait en dissolution 0gr.5035 d'argent, ou 32.88 pour 100 de l'outremer jaune employé.

(1) Dosé à l'état de sulfate.

(2) Dosé à l'état de chloroplatinate.

(3) L'eau qui se dégageait pendant la calcination a été retenue dans un tube rempli de chlorure de calcium dont le poids était connu.

Le rapport entre l'argent combiné à l'oxygène et au soufre n'est donc pas notablement changé par le chauffage au contact de l'air, bien qu'une assez grande quantité de soufre se soit dégagée pendant l'opération sous forme d'acide sulfureux et de vapeur de soufre.

Comme la quantité d'argent insoluble dans l'acide nitrique étendu était restée presque inaltérée, on pourrait peut-être en conclure que le soufre qui s'est dégagé n'est pas celui de $H^2S$ et de $Ag^2S$, qui se forment lorsque l'outremer est décomposé par un acide, mais celui précipité à l'état libre, qui change le monosulfure en polysulfure dans la molécule d'outremer ; que, par conséquent, les outremers *verts* renferment un sulfure moins sulfuré que l'outremer d'argent jaune et les outremers de potassium bleus qui lui correspondent. Mais ce ne sont là que des hypothèses.

Deux expériences ont été tentées pour transformer l'outremer de potassium en une substance identique ou analogue à l'outremer de sodium rouge. On a chauffé avec précaution dans un courant de chlore. Les résultats ont été négatifs; toutefois, cela ne prouve pas que, par des expériences faites dans d'autres conditions, on ne puisse obtenir un tel produit.

L'outremer de potassium peut être transformé en outremer d'argent, par une solution concentrée de nitrate d'argent, beaucoup plus facilement encore que le bleu d'outremer initial. Par une digestion à une température modérée, la transformation en un bel outremer jaune est complète au bout de quelques instants. Cette facilité de réaction tient évidemment à ce que ce produit alcalin a été préparé à une température relativement peu élevée (bien au-dessous du rouge), ce qui fait qu'il n'a pas subi de fritte comme le bleu de fabrique.

L'outremer d'argent préparé au moyen de l'outremer de potassium se comporte avec les réactifs comme l'outremer d'argent ordinaire, et en le chauffant avec précaution avec de l'iodure de potassium on peut le transformer de nouveau en outremer de potassium dont l'intensité de couleur, si l'on a procédé avec soin, ne diffère point de celle de l'outremer primitif.

Plusieurs essais ont été faits, il y a quelques années, pour produire l'outremer de potassium par un procédé semblable à celui qui sert à la fabrication de l'outremer de sodium. Les résultats ont toujours été négatifs, et on s'en est autorisé non-seulement à refuser au potassium le pouvoir de former des outremers, mais encore à soutenir, et cela avec raison, que sa présence dans les matériaux qui servent à fabriquer l'outremer de sodium est nuisible à ce produit. Il est vrai que Guimet (1) a annoncé récemment qu'il avait, par ce procédé, obtenu un outremer de potassium *blanc*; mais, comme il a omis de faire l'analyse de son produit, on peut douter qu'il ait réellement produit une substance d'une composition analogue à celle de l'outremer de sodium.

OUTREMER DE LITHIUM

En chauffant l'outremer d'argent avec de l'iodure de lithium on obtient, exactement comme pour l'outremer de potassium, mais avec plus de facilité encore, un outremer de lithium exempt d'argent, dont la couleur, d'un bleu pur magnifique, égale celle du meilleur outremer de fabrique.

Par rapport aux acides étendus, l'outremer de lithium présente la même réaction que les combinaisons analogues de potassium et de sodium, mais il s'en distingue tout particulièrement par la grande énergie avec laquelle il agit sur le soufre en combustion, sur le chlore et sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'air.

Lorsqu'on chauffe l'outremer de lithium avec un peu de soufre au contact de l'air, sa couleur passe au vert et ensuite au rose, en tous les points touchés par les gaz de la flamme sulfureuse qui renferment $SO^2$ et O; au centre de la flamme, où l'air n'arrive pas, la couleur reste intacte. Par un grillage répété avec du soufre, on peut communiquer à toute la substance une couleur rouge jaunâtre.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 105.

Pour reconnaître quels sont les véritables agents de cette réaction, on chauffa, dans un tube, de l'outremer de lithium d'un beau bleu, ce qui n'en changea pas sensiblement la couleur. En chauffant dans un courant d'acide sulfureux jusqu'au commencement du rouge, la substance devint d'abord verte, puis jaune pâle. Quand on avait mélangé préalablement l'acide sulfureux avec de l'air, la substance se colora rapidement en vert, ensuite elle passa, par places, au rose et jaune pâle, suivant la température qui régnait en ces divers points.

Chauffé dans l'acide chlorhydrique sec, l'outremer de lithium bleu prit une teinte jaune verdâtre qui, par le refroidissement, passa au jaune fauve; mais près de l'orifice du tube, où l'air pouvait avoir accès, il y avait des parcelles isolées d'un beau rose.

On fit ensuite des expériences avec un mélange d'acide chlorhydrique et de l'air, au milieu duquel on chauffa l'outremer de lithium. Sa couleur bleue se changea en un jaune rougeâtre, après avoir passé par le vert. Par le refroidissement, la couleur de ce produit devint d'un superbe rouge fleur d'abricot. Il n'est pas très-facile d'obtenir un produit uniforme de cette belle couleur, car la réussite de l'opération dépend de la température et aussi du rapport entre les quantités d'acide chlorhydrique et d'air. Lorsqu'on avait chauffé un peu vite ou un peu plus fort, il se formait une matière jaunâtre qui devenait verte, mais qui ne se colorait pas en rose.

Le chlore gazeux, dirigé sur de l'outremer de lithium chauffé, en change la couleur en un jaune rougeâtre; sur quelques points, cependant, on a observé une coloration rosée.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'air est donc le moyen qui convient le mieux pour obtenir le corps coloré en rouge; mais il est nécessaire, par des essais préalables, de fixer les conditions dans lesquelles l'opération réussit.

La couleur du produit est beaucoup plus belle que tout ce que nous avons vu jusqu'à présent en outremer de sodium rouge.

L'outremer de lithium, qu'il soit bleu ou rouge, présente sous le microscope l'aspect d'une poudre de grains transparents, de forme irrégulière. Le produit rouge est exempt de particules bleues.

Pour observer leurs spectres d'absorption, on peut placer les outremers en suspension dans l'eau devant le tube à la fente; en ajoutant de l'eau, on peut alors faire varier à volonté l'épaisseur de la substance que la lumière doit traverser.

Pour l'outremer de lithium bleu, le bleu et le vert sont visibles et continus, le rouge et le jaune sont effacés. Avec la substance rouge, les rayons verts seuls sont absorbés, et l'on voit dans le spectre continu, à la place du vert, une bande noire uniforme.

Les outremers de lithium jaune et rouge redeviennent instantanément verts et ensuite bleu foncé, lorsqu'on les chauffe dans une atmosphère d'hydrogène ou dans la vapeur de soufre (par exemple au milieu de la flamme produite par du soufre que l'on jette sur la substance chauffée).

Le produit bleu peut repasser par les mêmes réactions que précédemment; mais on ne saurait dire si, en même temps, il ne se forme pas aussi un précipité de silicate.

N'ayant eu à ma disposition qu'une petite quantité de ces substances, il ne m'a pas été possible d'analyser complétement les outremers de lithium; cependant, les données précédentes démontrent suffisamment que, de même que l'argent et le potassium, le lithium peut former des combinaisons comparables à l'outremer de sodium.

D'après Guimet, en employant le procédé usité pour fabriquer l'outremer de sodium, on peut transformer celui-ci en un outremer de lithium *gris*, au moyen d'un sel de ce métal. Mais il est permis de mettre en doute cette assertion, comme celle du même chimiste relativement aux sels de potassium, tant qu'il n'est pas démontré que les produits obtenus méritent réellement le nom d'outremer.

#### ACTION D'UNE SOLUTION AMMONIACALE DE NITRATE D'ARGENT SUR L'OUTREMER DE SODIUM

Par une ébullition prolongée avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, sous remplacement de l'ammoniaque évaporée, l'outremer bleu de sodium se change en une

substance jaune renfermant de l'argent qui, finalement, passe au brun. Ce produit doit être identique avec celui que l'on obtient avec une solution d'argent neutre.

Un mode d'action plus intéressant est celui d'une solution ammoniacale *de chlorure d'argent.* Une digestion de plusieurs heures dans cette solution, au bain-marie et à l'abri de l'air, change l'outremer de sodium bleu en une substance d'un jaune presque pur qui, à l'extérieur, ne diffère pas de l'outremer d'argent ordinaire et dont la couleur ne paraît pas varier par une digestion plus prolongée.

Après extraction complète par l'ammoniaque et par l'eau, ce produit renfermait encore du sodium. Il donnait, avec l'acide nitrique étendu, un précipité de sulfure d'argent et aussi une notable quantité de métal dissoute dans la liqueur.

On ne saurait admettre la présence en quantité tant soit peu considérable d'outremer non décomposé, à cause de la couleur jaune presque pure du produit; de même l'examen microscopique ne faisait apercevoir que quelques points bleus isolés au milieu de la poudre d'un jaune uniforme.

Lorsqu'on essaya de la sécher, la couleur de la substance se changea en un beau vert, dès 100 degrés et au bout de peu de temps; de sorte que pour l'analyse, on a été obligé de l'employer après une simple dessiccation à la température ordinaire.

On a été surpris de voir que, par la seule exposition à l'air un peu prolongée, la substance se colorait en vert et en bleu. Comme cela pouvait être l'effet de l'acide chlorhydrique répandu dans l'air du laboratoire, on porta un échantillon de la substance jaune dans de l'acide chlorhydrique sec, où il se colora effectivement en un beau bleu d'azur dès qu'on l'eut chauffé légèrement.

La proportion d'eau de la substance jaune, déterminée par la méthode précédemment indiquée, a été trouvée de 3.31 pour 100, et la proportion d'argent de 30.49 pour 100 de la matière anhydre.

Un outremer de sodium, dans lequel les deux tiers du sodium seraient remplacés par de l'argent, renfermerait 36.61 pour 100 d'argent. Dans le cas actuel, la quantité d'argent n'était donc pas tout à fait les deux tiers du métal monoatomique; aussi y avait-il encore dans la substance un certain nombre de particules bleues qui étaient restées intactes. Du reste, la substitution de l'argent au sodium ne peut aller plus loin, à cause du chlorure de sodium qui se forme pendant la réaction et qui attaque l'outremer d'argent. La substitution pourrait-elle être augmentée si l'on empêchait cette régénération, en renouvelant fréquemment la solution de chlorure d'argent? Il faudrait de nouvelles expériences pour décider cette question. Dans tous les cas, cependant, il ne peut pas s'agir ici d'un mélange d'outremer d'argent avec de l'outremer de sodium bleu, vu la couleur jaune presque pure de la substance et sa réaction avec l'acide chlorhydrique.

En fondant avec de l'iodure de potassium, l'argent est éliminé, et l'on obtient un bel outremer bleu, dans lequel on a trouvé du sodium et du potassium. Si avec la solution ammoniacale de chlorure d'argent la réaction sur l'outremer d'argent est réellement limitée au remplacement des deux tiers du sodium par de l'argent, comme tout porte à le faire croire, et si les outremers de potassium et de sodium se comportent de la même manière, on pourrait obtenir, par la fusion avec les iodures de potassium, de sodium et de lithium, toute une série d'outremers d'une substitution différente. Des neuf nouveaux outremers qui sont théoriquement possibles, six seraient *isomères* avec six outremers différemment substitués qui, probablement, peuvent être préparés, ainsi que trois autres encore, par l'ébullition de l'outremer d'argent avec des chlorures alcalins.

### SUR L'OUTREMER VERT ET SES RÉACTIONS AVEC LES SELS D'ARGENT

Le produit brut de la fabrication présente toutes les nuances vertes, depuis le vert tendre jusqu'au vert bleuâtre et au bleu foncé pur, de sorte qu'il est impossible d'indiquer une limite précise entre les outremers verts proprement dits et les autres. Cependant, entre le produit le plus vert et celui coloré en bleu, la différence est si grande qu'on est obligé de les considérer comme des individualités chimiques distinctes.

Dans une Notice sur ce corps, R. Hoffmann (1) a dit que dans l'outremer vert, les grains, vus au microscope, seraient ou d'un bleu clair pur ou d'un bleu foncé, et il n'y aurait pas de trace de couleur verte. Dans le produit très-vert domineraient les grains bleu clair, tandis que dans le bleu ils seraient tous bleu foncé. D'après cela, les grains d'une teinte bleue légère paraîtraient verts à l'œil nu, de sorte que l'outremer vert devrait sa couleur à un phénomène d'optique et non à sa constitution chimique. Cette manière de voir semble être partagée par Rickmann (2), car, suivant lui, l'outremer vert peut être considéré comme un mélange d'outremer blanc et d'outremer bleu. A moi, cependant, l'examen microscopique a donné un résultat différent. J'ai eu une substance qui m'a été donnée pour de l'outremer vert, mais qui était d'une couleur bleue ayant encore à peine une faible teinte verdâtre. Cette substance était, en effet, composée de grains bleu clair et bleu foncé. Mais des outremers verts, vraiment verts, regardés au microscope (grossissement 690), étaient formés de grains d'un beau vert, auxquels très-peu de granules bleus étaient mêlés.

La couleur bleu clair du prétendu outremer vert, dont je viens de parler, était due à une altération que la substance avait subie pendant son séchage. Cet outremer avait été préparé avec un produit d'un vert pur qu'on avait broyé très-finement à l'état humide et séché à l'air. Le même changement de couleur s'observe souvent lorsque la substance est très-finement divisée. Il est dû sans doute à la transformation des grains superficiels en outremer bleu, dont le pouvoir colorant est très-intense.

Cherchant à établir une relation entre l'outremer vert et le bleu, J. Philipp (3) a dit que l'outremer vert, chauffé dans l'eau à 180 degrés, passe au bleu sans que sa composition ni son mode de sulfuration en soient changés. R. Hoffmann ayant exprimé un doute sur l'identité de ce bleu avec l'outremer bleu des fabriques, Philipp a fait connaître d'autres expériences (4) d'après lesquelles il croit que la couleur bleu clair de l'outremer bleui par voie humide est due à son état de division, beaucoup plus grand que celui du produit obtenu par le grillage.

D'après mes propres expériences, cette différence dans la finesse du grain n'existe pas. Ce qui est vrai, c'est que le *bleu humide,* chauffé avec du soufre ou dans de l'acide chlorhydrique, perd du sodium et se change en un bleu foncé, exactement comme l'outremer vert initial. La relation entre les deux outremers, le bleu et le vert, n'est donc pas encore établie.

*Outremer vert et sels d'argent.* — L'outremer vert pur de la fabrique de Marienberg, ayant été chauflé avec une solution neutre de nitrate d'argent, n'a pris que très-lentement une nuance vert-jaune. Lorsqu'on chauffa à 120 degrés, dans un tube clos, la réaction fut un peu plus rapide; mais, après une digestion de quatre jours, la couleur avait encore une teinte verdâtre. On chauffa alors pendant douze heures en renouvelant plusieurs fois la solution d'argent et l'on obtint enfin une couleur franchement jaune qui, cependant, gardait encore un léger reflet vert.

La substance, bien lavée, possède en général les mêmes réactions que l'outremer d'argent préparé avec de l'outremer bleu.

Les acides étendus en précipitèrent du sulfure d'argent sans dégagement d'hydrogène sulfuré. La lessive sodique noircissait la substance par l'ébullition.

Mais une différence essentielle que présentait ce produit, c'est qu'avec les iodures de sodium et de potassium il ne donnait pas d'outremers bleus, mais verts. La couleur verte de l'outremer de potassium était particulièrement belle.

Ainsi la différence entre l'outremer vert et le bleu persiste encore dans l'outremer d'argent qui en dérive.

---

(1) *Notizen fur die Jury der Wiener Weltausstellung*, 1873, p. 12.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXXII, p. 175.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIV, p. 132.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCI, p. 1.

Pour en faire mieux saisir l'ensemble, résumons brièvement les résultats les plus importants du présent Mémoire, ainsi que ceux consignés dans notre précédente recherche.

L'outremer de sodium bleu pur (préparé sans addition particulière de silice) se change en outremer d'argent jaune-clair, lorqu'on le chauffe à 120 degrés avec une solution de nitrate d'argent dans un tube fermé. La réaction consiste en échange équivalent du sodium contre de l'argent. L'outremer d'argent préparé avec des bleus de fabriques différentes (Marienberg, Nuremberg, Lyon) avait toujours la même composition.

L'acide chlorhydrique étendu le décompose de telle sorte, qu'un tiers de l'argent est précipité à l'état de sulfure, et les deux autres tiers à l'état de chlorure.

Cette proportion est identique dans les outremers d'argent provenant des divers bleus de fabrique.

Une solution bouillante de chlorure de sodium ne peut substituer du sodium qu'aux deux tiers de l'argent; un tiers parait être ainsi plus fortement fixé dans la molécule que les deux autres tiers.

De Foncrand et Ballin sont arrivés aux mêmes résultats avec de l'outremer d'argent préparé au moyen d'un bleu de la fabrique de Guimet.

La lessive de soude décompose l'outremer d'argent, en éliminant $^2/_3$ de l'argent à l'état d'oxyde, et $^1/_3$ à l'état de sulfure.

Le silicate double d'alumine et d'argent contenus dans cet outremer (d'après la théorie mentionnée), renférme deux fois plus d'atomes d'argent que le sulfure d'argent qui lui est juxtaposé; et par l'ébullition avec du chlorure de sodium, l'argent du silicate est seul déplacé.

Au contact des chlorures, bromures et iodures métalliques en fusion, l'outremer d'argent est transformé en outremer alcalin, avec échange équivalent entre les métaux.

Le magnifique outremer de potassium bleu a une composition analogue à celle de l'outremer d'argent, et ses réactions sont aussi semblables.

Chauffé à l'air jusqu'à coloration rouge, et ensuite fondu avec les sels haloïdes du potassium et du sodium, l'outremer d'argent ne donne pas d'outremers alcalins bleus, mais verts.

L'iodure de lithium produit avec l'outremer d'argent un outremer de lithium bleu-foncé, qui se colore en rouge dans une flamme de soufre. Un mélange d'acide chlorhydrique et d'air lui donne une très-belle couleur rouge fleur d'abricot. L'hydrogène et les autres réactifs le ramènent au bleu.

Une solution ammoniacale de chlorure d'argent change l'outremer de sodium bleu en une substance jaune, qui verdit à la chaleur, et bleuit dans l'acide chlorhydrique, et qui probablement est de l'outremer, dans lequel les deux tiers du sodium ont été remplacés par de l'argent. La réaction avec les sels haloïdes conduit à admettre la possibilité de préparer toute une série nouvelle d'outremers de substitution.

L'outremer vert, chauffé en tube clos, avec du nitrate d'argent, fournit un outremer d'argent jaune qui, par son aspect, est semblable à celui que donne l'outremer bleu, mais qui forme avec les iodures alcalins des combinaisons vertes, et non bleues. De sorte que la différence entre l'outremer vert et l'outremer bleu se manifeste encore dans les outremers d'argent qui en dérivent.

# SUR LA DÉCOMPOSITION DU POIDS SIMPLE $\chi$

## EFFECTUÉE PAR VICTOR MEYER

Par Sir B.-C. Brodie Bart. F. R. S.

(*Journal of the Chemical Society*, vol. XXXV, septembre 1879.)

On ne trouvera pas hors de circonstance, je l'espère, si je viens présenter à la Société chimique quelques remarques sur le rapport qui existe entre mes idées relatives à certains corps simples, que j'ai exposées dans mes deux Mémoires (1) sur le *Calcul des opérations chimiques*, et les importantes découvertes de Victor Meyer.

Dans ce calcul, la lettre $\alpha$ est le symbole d'une opération accomplie sur l'unité d'espace et dont le résultat est une unité d'hydrogène. Le poids de cette unité est pris pour unité de poids. C'est ce qu'exprime la relation $w(\alpha) = 1$ (2). La lettre $\chi$ est le symbole d'une opération dont le résultat accompli sur l'unité d'hydrogène est une unité d'acide chlorhydrique, laquelle peut indifféremment être symbolisée par $\chi\alpha$, ou par $\alpha\chi$, puisque $w(\alpha\chi) = 18.25$, $w(\chi) = 17.25$ (3).

Une unité de chlore est le résultat de cette opération deux fois répétée. Le symbole de cette unité est $\alpha\chi^2$, et l'on a $w(\alpha\chi^2) = 35.5$. Les symboles $\alpha$ et $\chi$ représentent donc essentiellement des opérations dont nous ignorons la nature et que nous ne connaissons que par leurs résultats. Toute autre hypothèse à leur égard est d'un caractère plus ou moins spéculatif.

Le symbole de l'unité de chlore fait partie d'une classe nombreuse. Les mêmes considérations par lesquelles on est arrivé à $\alpha\chi^2$, comme symbole du chlore, ont conduit aussi à $\alpha\omega^2$, $\alpha\beta^2$, $\alpha\nu^2$, $\alpha^2\varphi^4$..... comme symboles de l'iode, du brome, de l'azote, du phosphore, et, en général, les symboles des corps simples dits *d'atomicité impaire*, sont d'une forme semblable à celle-ci (4).

Il existe aussi quelques symboles de corps composés qui appartiennent à cette catégorie. Je mentionnerai, en particulier, celui du bioxyde d'hydrogène $\alpha\xi^2$.

Les poids simples $\alpha$, $\chi$, $\omega$, $\beta$, $\nu$, $\varphi$, $\xi$..... sont, par définition et dans le sens le plus absolu, des poids simples ou non distribués, ou, du moins, ils ont été avec raison considérés comme tels jusqu'à présent, parce que, dans le domaine tout entier des phénomènes chimiques, on n'avait observé d'exemple de la « distribution » (5) de ces poids simples, c'est-à-dire de leur division en leurs constituants.

---

(1) *Philosophical Transactions Royal Society*, II, 1866, p. 781, et I, 1877, p. 35. — *Chemical Society*, XXI, p. 367. — *Moniteur scientifique* Quesneville, mars 1879, t. IX. p. 243; traduit par le docteur A. Naquet.

(2) *w*, initiale du mot anglais *weight*, poids.

(3) Comparer Partie I, Section V.

(4) Partie I, Section VII, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

(5) Comparer Partie I, Section I, Définitions 7, 8, 10, 11, 12.

Les expressions « simple » et « non distribué » sont des termes relatifs et n'impliquent pas, comme le mot « atome, » une théorie sur l'indivisibilité de la matière.

Voici les définitions de ces termes, que j'ai données Partie I, Section I (12) : (Voir les deux Mémoires réunis de M. Brodie (Calcul des opérations chimiques), p. 14. 1 volume de 155 pages, chez Gauthier-Villars, et au bureau du *Moniteur scientifique*).

« Le terme « distribution de poids » peut être défini : l'opération par laquelle un poids composé se résout en ses poids composants, ou au moyen de laquelle il se forme par la réunion de ces poids, relativement au système particulier de faits que l'on considère.

« Un *poids distribué* est un poids qui, dans un pareil système de faits, se résout en deux ou plusieurs poids, ou se forme au moyen de ces mêmes poids.

« Un *poids non distribué* est un poids qui, dans un même système de faits, ne se résout, ni ne se forme

Mais il existe aussi des symboles chimiques de la même forme, comme, par exemple, celui de l'unité de bioxyde de chlore $\alpha(\chi\xi)^2$ et celui de l'unité de méthyle $\alpha(\kappa\alpha)^2$, dans lesquels les portions de matières $\chi\xi$, $\kappa\alpha$, se présentent à nous comme des poids simples ou non distribués, dans plusieurs groupes de faits, mais ne conservent pas ce caractère à travers le système entier des faits chimiques, parce qu'on les y rencontre décomposés en leurs constituants élémentaires.

La conséquence qu'on peut tirer de ces symboles est d'une grande importance. En effet, si l'on admet : 1° que les unités de ces corps simples sont ainsi constituées, et, 2°, que les unités de toutes les autres substances chimiques connues peuvent se résoudre en un certain nombre d'unités de ces éléments, et en un certain nombre d'unités des autres éléments, affectés des symboles que je leur ai attribués dans mon Mémoire, c'est-à-dire des symboles de la forme $\pi^n$, la grande généralisation chimique découverte par Laurent et Gerhardt, la loi des nombres pairs (1), résulte comme une conséquence nécessaire de ces principes et peut en être déduite.

Maintenant, on ne saurait affirmer positivement, en se basant sur ces expressions symboliques, que les unités de ces éléments peuvent réellement être décomposées en une unité d'hydrogène et les unités représentées par $\chi$, $\beta$, $\omega$, $\nu$, $\varphi$..... A cette décomposition, il peut exister des obstacles dont la nature nous est inconnue, et la possibilité même n'en est pas impliquée nécessairement dans ces symboles.

« En ce qui concerne les principes et les conclusions de cette méthode, ai-je dit ailleurs (2), « les poids simples $\xi$, $\theta$, $\chi$, $\beta$, $\omega$, $\nu$, $\varphi$..... peuvent être considérés comme des existences purement idéales, imaginées pour satisfaire aux besoins de l'intelligence, en nous rendant capables de raisonner et de penser sur les phénomènes chimiques, appelés à s'évanouir de la scène lorsque leur but a été rempli, et desquelles nous ne pouvons ni affirmer, ni dénier l'existence en tant que réalités extérieures. »

Néanmoins, une interprétation réelle est inévitablement suggérée par ces symboles, et nous sommes obligés de croire que les « poids simples » qui nous apparaissent aujourd'hui comme des « existences implicites et dépendantes, » deviendront un jour, ou ont été dans le passé, des « existences distinctes et indépendantes » (3). Il existe, en outre, plusieurs arguments qui donnent de la probabilité à une telle interprétation.

Parmi les preuves à l'appui de cette manière de voir, il en est une que j'ai discutée avec quelque développement dans mon second Mémoire : c'est le cas du bioxyde et du tétroxyde d'azote.

D'après les poids spécifiques des gaz désignés sous ces noms, il y a beaucoup de raisons de croire que les chimistes ont eu longtemps entre les mains, sans s'en douter, les produits de décomposition de l'élément azote. On considère les densités du bioxyde et du tétroxyde d'azote comme anormales, mais il serait plus exact de dire que les densités de certains gaz, que les chimistes ont, sans raison suffisante, supposées être les densités du bioxyde et du tétroxyde d'azote, ne vérifient pas cette supposition. Il n'y a pas d'invraisemblance à croire qu'en faisant cette hypothèse, les chimistes se sont trompés et qu'elle est erronée.

En fait, dans un grand nombre de cas présentant un caractère analogue et qui ont été étudiés d'une manière approfondie, il a été démontré que la densité de vapeur dite *anormale* était due à la décomposition d'une substance chimique dont la densité était anor-

---

ainsi. On peut encore définir *un poids non distribué*, un poids qui se résout en un seul poids ou qui se forme d'un seul poids.

« Cette division des poids en poids distribués et non distribués est une extension de la division précédente en poids simples et composés. »

(1) Comparer Partie II, Introduction, *De la loi des nombres pairs*, p. 49 et 52.

(2) Voir les deux Mémoires réunis de M. Brodie (CALCUL DES OPÉRATIONS CHIMIQUES), p. 73-74. — 1 vol. de 155 pages, chez Gauthier-Villars, et au bureau du *Moniteur scientifique*.

(3) Comparer Partie II, Introduction, *De la loi des nombres pairs*.

male. Or, il est infiniment peu probable qu'il existe une exception à cette loi très-générale et bien établie de la chimie.

Les recherches de Victor Meyer ont prouvé que la densité du chlore présente, sous ce rapport, une parfaite similitude avec celles du bioxyde et du tétroxyde d'azote, et qu'elle offre la même particularité.

Dans le cours d'une série de recherches exactes sur les densités, à l'état gazeux, des substances chimiques à de hautes températures, Victor Meyer a pris la densité du chlore à des températures variant (suivant sa propre estimation) de 6000 degrés à 1567° centigrades, et il obtint les résultats suivants (1) :

**Table des densités du chlore gazeux.** — DENSITÉ DE L'AIR = 1.

| Température. | Densité. (2 expériences.) | |
|---|---|---|
| 620 degrés. | 2.42 | 2.46 |
| 808 — | 2.21 | 2.19 |
| 1.028 — | 1.85 | 1.89 |
| 1.242 — | 1.65 | 1.66 |
| 1.392 — | 1.66 | 1.67 |
| 1.567 — | 1.60 | 1.67 |

La densité du chlore, calculée d'après le symbole $\alpha\chi^2$, est 2.45; les deux tiers de ce nombre sont 1.63. On peut donc affirmer, d'après ces expériences, qu'à 1242° centigrades, le chlore gazeux est décomposé en un certain nombre d'autres substances, dont la densité d'ensemble est égale aux deux tiers de celle du chlore, et ne changent pas dans l'intervalle des températures comprises entre 1242 degrés et 1567° centigrades.

A côté de ces faits, considérons maintenant les déterminations expérimentales des densités du tétroxyde d'azote.

Les résultats donnés dans la table suivante, pour les températures au-dessus de 20° centigrades, sont dus à Deville et Troost; ceux pour les températures plus basses sont de Muller et de Playfair et Wanklyn (2).

**Table des densités du tétroxyde d'azote.** — DENSITÉ DE L'AIR = 1.

| Température. | Densité. | Température. | Densité. |
|---|---|---|---|
| 4°.2 | 2.59 | 70°.0 | 1.02 |
| 11°.3 | 2.64 | 80°.6 | 1.80 |
| 24°.5 | 2.52 | 90°.0 | 1.72 |
| 20°.0 | 2.70 | 100°.1 | 1.68 |
| 26°.7 | 2.65 | 111°.3 | 1.65 |
| 35°.4 | 2.53 | 121°.5 | 1.62 |
| 39°.8 | 2.46 | 135°.0 | 1.60 |
| 49°.6 | 2.27 | 154°.0 | 1.58 |
| 60°.2 | 2.08 | 183°.2 | 1.57 |

Il ressort de ces expériences que la densité du gaz, qui est supposé être du tétroxyde d'azote, varie suivant la température à laquelle elle est prise, depuis environ 2.6, entre les températures de 4°.2 à 26°.7 centigrades, jusqu'à près de 1.6, entre 111°.3 et 183°.2 centigrades, et que, entre 26°.7 et 111°.3 centigrades, cette densité passe de l'une de ces limites à l'autre.

La densité assignée au tétroxyde d'azote $\alpha\nu^2\xi^4$ est 3.19. Par conséquent, le tétroxyde d'azote, avec sa véritable densité théorique, n'a pas encore été découvert.

$\frac{4}{5} \times 3.19 = 2.55$, nombre qui se rapproche de très-près de la densité correspondante aux températures comprises entre 4°.2 et 35°.4 centigrades.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gessellschaft*, t. XII, p. 1426.

(2) *Proceedings Royal Society Edim.*, t. IV, p. 395. — *Comptes-rendus*, t. LXIV, p. 240. — *Dictionnaire de chimie*, t. I, p. 490.

$\frac{1}{2} \times 3.19 = 1.59$, nombre très-voisin de la densité du gaz entre 100 et 183° centigrades.

Ces faits présentent la plus grande analogie avec les variations de la densité du chlore observées par M. Victor Meyer.

Des remarques semblables s'appliquent au bioxyde d'azote, dont la densité théorique, répondant au symbole $\alpha\nu^2\xi^2$, est 2.09; le nombre 1.04, trouvé réellement par l'expérience pour cette densité, est la moitié de la densité théorique (1).

Les symboles des unités des gaz correspondants à ces densités ne peuvent être exprimés en nombres entiers des facteurs premiers $\alpha$, $\nu$, $\xi$, mais sont dans les deux cas respectivement.

Bioxyde d'azote............... $\alpha^{\frac{1}{2}}\nu\xi$

Tétroxyde d'azote............. $\alpha^{\frac{1}{2}}\nu\xi^2$

Ces apparentes anomalies peuvent s'expliquer par l'hypothèse que le bioxyde et le tétroxyde d'azote n'existent pas à l'état gazeux, mais qu'aux températures où leur densité est supposée être prise, ils sont décomposés en deux autres gaz. Ceci aurait pour résultat de diminuer de moitié la densité apparente des gaz en question.

Cette explication serait adoptée depuis longtemps déjà; mais, d'après la théorie actuellement en cours, relativement à la constitution de ces corps, elle n'est pas applicable. Elle l'est, au contraire, d'après les idées émises par moi.

Dans la Partie II de mon Mémoire, j'ai représenté d'une manière figurative le mode suivant lequel on peut supposer que se décomposent les deux gaz et qui expliquerait ces anomalies. Cette décomposition a été indiquée par les équations suivantes :

$$1 + \alpha\nu^2\xi^2 = \alpha\nu\xi + \nu\xi$$
$$1 + \alpha\nu^2\xi^4 = \alpha\nu\xi^2 + \nu\xi^2$$

Pour la discussion plus étendue de cette question, je suis obligé de renvoyer le lecteur à la Partie I, Section VIII (2), et II (p. 61).

Maintenant, si nous appliquons les mêmes principes au chlore, l'hypothèse la plus rationnelle que nous puissions faire pour expliquer la décomposition du chlore dans les expériences de V. Meyer est exprimée par l'équation :

$$1 + 2\alpha\chi^2 = 2\alpha\chi + \chi^2$$

qui suppose que deux unités de chlore sont décomposées en deux unités d'acide chlorhydrique et en une unité représentée par le symbole $\chi^2$ où $\omega(\chi^2) = 34.5$.

La décomposition ainsi représentée serait exactement semblable à la décomposition du bioxyde d'hydrogène en eau et oxygène, d'après l'équation :

$$1 + 2\alpha\xi^2 = 2\alpha\xi + \xi^2$$

d'où l'équation :

$$2\alpha\chi = \alpha + \alpha\chi^2$$

correspond à l'équation :

$$2\alpha\xi = \alpha + \alpha\xi^2$$

et l'équation :

$$1 + \alpha\chi^2 = \alpha + \chi^2$$

à l'équation :

$$1 + \alpha\xi^2 = \alpha + \xi^2$$

Dans ces dernières équations, les unités $\chi^2$, $\alpha\chi$, $\alpha\chi^2$, correspondent aux unités $\xi^2$, $\alpha\xi$, $\alpha\xi^2$.

La décomposition du chlore d'après l'équation :

(1) Comparer Partie I, Section VIII (2).

$$1 + 2\alpha\chi^2 = 2\alpha\chi + \chi^2$$

devrait être accompagnée du changement de densité observé par Meyer, et, dans cette hypothèse, la découverte de celui-ci serait la découverte d'un nouveau corps simple $\chi^2$, analogue à l'oxygène, et que l'on pourrait appeler *l'oxygène de l'acide chlorhydrique* (1).

Mais d'après les recherches de V. Meyer, il est éminemment probable (bien que nous ne puissions pas encore dire certain) que l'oxygène lui-même est un produit de décomposition du chlore. Voici la preuve expérimentale sur laquelle s'appuie cette assertion importante :

Du chlore, préparé de la manière ordinaire, fut dirigé à travers un appareil desséchant, formé de tubes remplis d'acide phosphorique et ayant une longueur totale d'environ 2 mètres; le gaz passa ensuite, par l'intermédiaire d'un tube étroit de platine, dans la cornue de porcelaine, que Meyer emploie pour la détermination des densités de vapeur, et de celle-ci il fut conduit, par un tube de dégagement, dans une solution d'hydrate de soude. La cornue était chauffée à 600 degrés et le gaz la traversa pendant quatre heures. La température fut ensuite élevée à 1200° et 1500° centigrades; il se produisit alors un gaz qui ne fut pas absorbé par la soude et que j'ai reconnu être de l'oxygène pur.

L'appareil pour produire et purifier le chlore étant très-compliqué, V. Meyer se servit d'une autre méthode plus simple pour se procurer ce gaz; il eut recours, notamment, à la décomposition du protochlorure de platine.

Ce composé peut très-facilement s'obtenir à l'état absolument pur et sec. Il n'est pas hygroscopique et donne du chlore, lorsqu'on le chauffe modérément dans un tube de verre épais. D'un tel tube, le gaz était conduit directement dans une cornue de porcelaine. Dans cette expérience, faite autrement qu'auparavant, le résultat obtenu fut cependant le même.

Relativement à l'oxygène produit, le résultat est encore identique si, au lieu de la solution de soude, on emploie, pour absorber le chlore, une solution d'iodure de potassium ou même de mercure métallique. Un grand nombre d'expériences ont été exécutées sous cette dernière forme.

La proportion d'oxygène reueillie est très-faible : $^1/_2$ ou 1 pour 100 du chlore, qui a traversé l'appareil. Cependant, en considérant les grandes précautions observées dans l'exécution de ces expériences, on ne peut guère s'empêcher d'admettre que cet oxygène provenait de la décomposition du chlore.

S'il en est ainsi, nous sommes forcés d'admettre que le poids simple $\chi$ a lui-même été décomposé, de telle sorte que $\chi = \chi'\xi$, $\chi'$ et $\xi$ étant les deux composants de $\chi$. Puisque $w(\chi'\xi) = 17.25$, $w(\chi') = 9.25$. Le résultat de cette décomposition est exprimé par l'équation :

$$1 + 2\alpha\chi'^2\xi^2 = 2\alpha\chi'^2\xi + \xi^2$$

qui correspond au changement de densité observé.

D'après cette hypothèse, le chlore est constitué par une unité de l'élément hypothétique

---

(1) H. Kopp, dans son Mémoire *Sur les chaleurs spécifiques*, fait remarquer que le peroxyde d'hydrogène HO a, dans ses combinaisons solides, la même chaleur atomique que l'iode, le brome et le chlore; car la chaleur atomique de HO est, d'après ses idées, 2, 3 + 4 = 6.3, et celle des éléments I, Br, Cl, 6.6. Il doit donc en être de même, dit-il, pour les peroxydes analogues des corps simples inconnus qui ont la même chaleur atomique que l'hydrogène. Par suite, la chaleur spécifique du chlore s'accorde avec l'hypothèse qu'il est un tel peroxyde, bien qu'il n'en existe pas de preuve positive.

Ces remarques s'appliquent aussi à l'hypothèse faite ici relativement à la constitution du chlore, c'est-à-dire que le chlore est formé par de l'hydrogène et par le corps simple inconnu $\chi^2$, analogue à l'oxygène. Dans ce cas, nous avons :

$$\text{Ch. sp. }(\alpha) \times w(\alpha) + 2 \text{ ch. sp. }(\chi) \times w(\chi) = 6.6$$

ce qui donne :

$$\text{Ch. sp. }(\chi) \times 17.5 = 2.15,$$

qui est la moitié de la chaleur atomique que H. Kopp attribue à l'oxygène solide. (*Annalen der Chemie*, supplém., tome III, p. 337.)

$\alpha\chi'^2$ (murium) et une unité d'oxygène $\xi^2$, et, dans sa décomposition, deux unités de chlore se sont divisées en deux unités d'oxyde de ce corps et une unité d'oxygène. Par conséquent, les symboles des unités de matière qui entrent dans ces transformations sont :

| | Symbole. |
|---|---|
| Chlore ..................... | $\alpha\chi'^2\xi^2$ |
| Acide chlorhydrique......... | $\alpha\chi'\xi$ |
| — — ......... | $\alpha\chi'^2\xi$ |
| — — ......... | $\alpha\chi'^2$ |

les produits de la décomposition de l'acide chlorhydrique en hydrogène et en chlore sont, d'après cette manière de voir, exprimés de la manière suivante :

$$2\alpha\chi'\xi = \alpha + \alpha\chi'^2\xi^2$$

où :

$$w(\chi') = 9.25,\ w(\alpha\chi'^2\xi) = 27.5 \text{ et } w(\alpha\chi'^2) = 19.5$$

On remarquera que ce dernier poids est très-voisin de la moitié de la densité 38, attribuée à l'élément hypothétique fluor.

Les unités $\alpha\chi'^2\xi$ et $\alpha\chi'\xi$ étant entre elles exactement dans le même rapport que les unités d'oxyde de chlore $\alpha\chi^2\xi$, et d'acide hypochloreux $\alpha\chi\xi$, il était à prévoir que l'unité $\alpha\chi'^2\xi$, au contact de l'eau, formera de l'acide chlorhydrique d'après l'égalité :

$$\alpha\chi'^2\xi + \alpha\xi = 2\alpha\chi'\xi$$

En conséquence, en dirigeant dans l'eau les gaz résultant de la décomposition du chlore, les seules substances formées doivent être l'acide chlorhydrique et l'oxygène, la réaction s'effectuant dans les deux phases suivantes :

$$1 + 2\alpha\chi'^2\xi^2 = 2\alpha\chi'^2\xi + \xi^2$$

$$2\left[\alpha\chi'^2\xi + \alpha\xi\right] = 2\alpha\chi'\xi$$

Le résultat final :

$$1 + 2\alpha\chi'^2\xi^2 + 2\alpha\xi = 4\alpha\chi'^2\xi + \xi^2$$

est exactement le même que celui obtenu dans la décomposition directe de l'eau par le chlore ; il se forme de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, dont il ne peut pas être distingué.

Pouvons-nous présumer que le même résultat serait obtenu si le chlore était décomposé d'après l'équation :

$$1 + 2\alpha\chi^2 = 2\alpha\chi + \chi^2$$

car l'unité $\chi^2$ doit, elle aussi, décomposer l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxygène, conformément à l'équation :

$$\chi^2 + 2\alpha\xi = 2\alpha\chi + \xi^2$$

Le résultat final est indiqué par la somme algébrique de ces équations :

$$1 + 2\alpha\chi^2 + 2\alpha\xi = 4\alpha\chi + \xi^2$$

Il est donc impossible, ou du moins très-invraisemblable, que, à l'aide d'une expérience quelconque, où le chlore décomposé ou modifié serait introduit dans l'eau ou dans une solution aqueuse, on puisse arriver à s'expliquer l'origine de l'oxygène découvert par Meyer, et même, on ne saurait affirmer avec certitude que le chlore ait réellement été décomposé.

L'expérience, cependant, dans laquelle le chlore restant a été absorbé par le mercure métallique et que V. Meyer a plusieurs fois répétée, n'est pas sujette à ces objections.

Cette expérience de contrôle est la preuve, unique jusqu'à présent, mais peut-être suffisante, de la décomposition du chlore et de la formation de l'oxygène dans cette dé-

composition. Comme aucun autre gaz que l'oxygène n'est formé, l'autre composant du chlore doit s'être combiné avec le mercure, et y sera retrouvé, nous l'espérons.

La proportion d'oxygène recueillie par V. Meyer est, comme on l'a dit précédemment, très-petite; elle ne s'élève pas à plus de $^1/_2$ ou 1 pour 100 du chlore décomposé, et quand le chlore était chauffé en traversant un tube horizontal, au lieu d'un tube vertical, comme d'habitude, on n'obtenait pas d'oxygène du tout.

Si tout l'oxygène indiqué par la théorie pouvait être recueilli, il s'élèverait à 50 pour 100 du chlore. La diminution peut s'expliquer par la recomposition des éléments du chlore, quand la température s'abaisse. On peut supposer que cette recomposition, d'abord très-rapide, se ralentit beaucoup lorsqu'une grande quantité de chlore s'est reproduite, les composants se trouvant alors protégés par leur dilution dans un gaz par lequel ils ne sont pas attaqués.

Ce cas est analogue, comme me l'a fait remarquer mon ami, le professeur G.-G. Stokes, à la petite portion de gaz détonant, qui reste au sein d'une atmosphère de vapeur d'eau dans l'expérience de cours, bien connue, où la vapeur d'eau traverse un tube de porcelaine fortement chauffé; quelque chose de semblable a lieu encore dans l'expérience si originale de sir W.-R. Grove, dans laquelle la vapeur d'eau, en passant à travers un tube de platine incandescent, forme du gaz oxhydrique (1).

De même, lorsque l'acide carbonique est décomposé par l'étincelle électrique dans un eudiomètre ordinaire, il se forme de l'oxyde de carbone et de l'oxygène; mais cette décomposition ne s'opère que jusqu'à une certaine limite. Quand la proportion d'acide carbonique est devenue très-petite, les gaz se recombinent brusquement et l'expérience recommence (2).

Une autre raison que l'on peut donner de la faible quantité d'oxygène recueillie, c'est la possibilité qu'il ne s'en soit jamais formé davantage. Il se peut qu'il y ait deux décompositions simultanées du chlore, ayant lieu dans des proportions inégales, d'après les équations déjà mentionnées :

$$1 + 2\alpha\chi'^2\xi^2 = 2\alpha\chi'\xi + \xi^2$$
$$1 + 2\alpha\chi'^2\xi^2 = 2\alpha\chi'^2\xi + (\chi'\xi)^2$$

Dans la première réaction, il se formerait de l'oxygène; dans la seconde, il ne s'en formerait pas; mais le changement dans le volume du chlore serait le même dans les deux cas. La recomposition, cependant, pourrait avoir lieu dans la seconde réaction beaucoup plus rapidement que dans la première, de sorte que les seuls produits de décomposition échappés seraient ceux de la première réaction.

Revenant au cas du bioxyde et du tétroxyde d'azote, nous dirons que si le changement de densité du chlore, observé par V. Meyer, doit être considéré comme une preuve de la décomposition du chlore, il est impossible de résister à la conviction que le changement de densité de ces derniers gaz est également dû à leur décomposition. Il est permis d'espérer qu'à la lumière de ces faits nouveaux, ces gaz seront un jour soumis à une investigation rigoureuse et approfondie.

---

## Nouvel emploi du nickel.

(Extrait de la séance du 27 février 1880 de la Société d'encouragement.

M. Troost présente à la Société, au nom de MM. Gaspard et Belle, successeurs de M. Cottiau fils, marchand de métaux, rue Saintonge, 62, à Paris, diversobjets fabriqués en nickel massif pur, obtenu, non par la pile voltaïque et par des procédés analogues à la

(1) *Annalen der Chemie*, [3], t. XIX, p. 253.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CXIII, p. 140.

nickelure, mais par la fusion et le martelage comme pour les autres métaux usuels, le fer, le cuivre, etc. Jusqu'à présent dit-il, le nickel a servi à faire des alliages, maillechort, alfénide, métal blanc, etc., dans lesquels son emploi donnait au cuivre une blancheur qui offrait un aspect analogue à celui de l'argent, dans les objets fabriqués. Plus tard et depuis quelques années, les procédés de la nickelure, dus à M. Becquerel, ont été réimportés d'Amérique et ont eu de nombreuses applications. Il était regrettable, cependant, que ce métal, doué de propriétés si utiles, ne pût pas entrer dans l'emploi usuel de l'industrie. Il n'est pas oxydable par les agents atmosphériques ni dans les circonstances ordinaires de l'industrie; il est plus infusible que le fer pur, presque autant que le platine. Il est plus malléable, bien plus ductile que le fer, plus résistant que ce métal dans le rapport de 3 à 2; mais ces propriétés ne pouvaient pas être utilisées dans les arts, parce qu'on ne les connaît que dans le métal pur et employé dans des conditions spéciales. Dès qu'il contient des matières étrangères, il devient aigre et, même à l'état de pureté, lorsqu'il est fondu, il devient cassant au point de ne pouvoir pas être forgé.

M. Fleitmann, dont les brevets ont été cédés à MM. Gaspard et Belle, a pensé que le nickel, en fondant, pouvait avoir absorbé une certaine quantité de gaz, comme l'argent dans la même circonstance, et il a été amené à croire que ce gaz pouvait être de l'oxyde de carbone; il en a déduit que cet effet pourrait être empêché par l'addition d'un métal très-oxydable, et l'expérience lui a donné un succès qui a dépassé ses espérances. Il suffit, en effet, de quelques millièmes de magnésium ajoutés au moment de la fusion, ou même de mélanger de la magnésie à l'oxyde de nickel qu'il s'agit de réduire, pour que le nickel sorte du creuset avec toutes ses propriétés et avec toute la malléabilité désirable. Sans tenir à l'explication théorique qui l'a dirigé, l'inventeur se borne à constater le résultat comme un fait utile. Le métal résultant de cette fonte ne contient point de magnésium, ou à peine quelques traces; il est parfaitement ductile, malléable, peut être étiré en fils très-fins, ou battu en feuilles extrêmement minces; il possède une propriété précieuse, celle de pouvoir se souder à chaud, soit avec lui-même soit avec le fer. Ainsi une plaque de tôle mise entre deux feuilles de nickel, et portée au rouge, se soude avec elles si bien qu'elle peut ensuite être laminée et amenée à une épaisseur de un dixième de millimètre, en conservant sur ses deux faces la doublure mince du nickel blanc.

M. Troost montre un grand nombre de pièces fabriquées ainsi en nickel, des fils de diverses épaisseurs et même très-fins, des feuilles d'une grande ténuité, des couverts, des timbales en nickel, un creuset qui peut remplacer avantageusement, pour la fusion de la potasse, les creusets d'argent, parce qu'il est plus infusible qu'eux, un fourreau de sabre, pièce compliquée et difficile à forger, etc., etc. Ces pièces, d'un bel éclat, font voir qu'un grand avenir est promis aux applications diverses de ces propriétés du nickel.

M. Christofle demande s'il n'y a pas de zinc dans le nickel ainsi fondu. Il sait qu'on a fait déjà breveter un moyen d'améliorer le nickel à la fonte par l'addition d'une petite quantité, d'environ 5 pour 100, de zinc. Une autre annonce signale un procédé américain tenu secret pour obtenir les mêmes résultats.

M. Troost déclare que le métal de MM. Gaspard et Belle n'est pas un alliage, mais du nickel pur. Il est difficile d'y signaler quelques traces de magnésium.

M. Debray rappelle encore que le nickel en fusion est à une très-haute température, supérieure à celle de la fusion du fer. Les petites quantités d'un métal volatil comme le zinc et le magnésium, ne restent pas dans la fonte qui ne consiste qu'en nickel pur. On obtient aussi du cuivre pur en le fondant avec du zinc purifié avec soin; le zinc est éliminé pendant la fonte.

M. le Président remercie M. Troost de cette communication, et il renvoie la présentation de MM. Gaspard et Belle au comité des arts chimiques.

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 15 mars.** — Sur un développement particulier de la fonction perturbatrice. Note de M. F. Tisserand.

— De la compensation des températures dans les chronomètres. Note de M. Phillips.

— Sur l'hypothèse de Laplace. Note de M. Faye. — « La belle hypothèse de Laplace sur la formation de notre monde est trop connue pour qu'il soit besoin de la rappeler ici. Elle paraissait rallier, il y a peu d'années, la grande majorité, et même, d'après notre célèbre correspondant feu le Père Secchi, l'unanimité des suffrages des astronomes. Cependant, des doutes sérieux se sont élevés à l'étranger dans ces derniers temps, et le moment paraît être venu de soumettre cette hypothèse à un nouvel examen. C'est une tâche que je vais m'efforcer de remplir avec le respect que nous devons aux idées du grand géomètre et la réserve qu'impose un sujet si délicat.

L'idée mère du système de Laplace, c'est que le Soleil est, sauf l'incandescence, un globe comme le nôtre, solide ou liquide, entouré d'une atmosphère. Cette atmosphère, enrichie sans doute de quelques matériaux plus volatils que les autres, s'était étendue autrefois, sous l'influence de la chaleur originaire, jusqu'aux limites de notre monde, la vitesse de rotation du globe central se propageant dans ses couches successives par l'effet de leur friction mutuelle, de manière à régler en parfait accord la rotation de l'atmosphère sur celle du globe central. Par l'effet du refroidissement, ce globe central s'est contracté peu à peu; sa vitesse de rotation, et par suite celle de l'atmosphère, a donc été en s'accélérant. Mais il y a une limite que celle-ci ne saurait dépasser : c'est celle où la force centrifuge équatoriale fait équilibre à la pesanteur; tout ce qui est au delà cesse d'appartenir à cette atmosphère et doit se mettre à circuler planétairement autour du Soleil. Mais ici on oublie une chose, ce me semble : c'est que, si le globe central se contracte peu à peu par le refroidissement, il en sera de même de l'atmosphère. Or, rien ne prouve qu'elle ne se contractera pas assez pour ne pas se laisser atteindre par la limite ci-dessus posée. Il suffirait qu'à une augmentation de 1 millième dans la vitesse de rotation du globe central correspondît une contraction de $1\,^1/_2$ millième dans le rayon de l'atmosphère pour que celle-ci ne laissât jamais rien perdre et ne donnât jamais lieu à la formation d'une planète.

Les études modernes ont fait rejeter cette conception. Pour nous, la masse du Soleil est à l'état de fluidité plus ou moins complète dans toute son étendue. Il n'y a plus de sol solide ou liquide qui marque le commencement d'une atmosphère. Ce qu'on nomme la photosphère n'est que la région où l'abaissement progressif de la température interne permet à certaines vapeurs de se condenser passagèrement et de former une zone mobile de nuages incandescents. Si donc le Soleil s'est étendu plus loin autrefois, c'est sa masse entière qui se sera dilatée; c'est elle qui se sera contractée tout entière sous l'influence du refroidissement.

Pour savoir si, dans cette conception, le Soleil a pu abandonner une faible partie de sa masse sous l'influence du refroidissement et de l'accélération qui a dû en résulter dans son mouvement de rotation, il faudrait connaître, à ces âges divers, la loi suivant laquelle la densité a varié du centre à la surface. Nous ne connaissons pas cette loi, mais nous pouvons la représenter algébriquement par une expression contenant des paramètres arbitraires tels, qu'on aura à volonté les genres de décroissement les plus variés du centre à la surface. »

— Réponse aux observations de M. Berthelot, concernant l'hydrate de chloral; par M. Ad. Wurtz. — « M. Berthelot reconnaît dans sa dernière Note que « tout porte à croire « que l'hydrate de chloral est dissocié, c'est-à-dire en partie décomposé, à 100 degrés, » et il admet que la décomposition tend à devenir complète à 100 degrés et à une basse pression. Cette opinion se rapprochant beaucoup de celle que je soutiens, il me semble inutile de prolonger la discussion. Les appareils ont été décrits, les arguments donnés de part et d'autre : chacun pourra répéter les expériences, et les physiciens apprécieront.

Je me borne à ajouter que, dans cette Note, mon honorable contradicteur raisonne comme si je n'avais pas expérimenté à la pression ordinaire. Ai-je besoin de rappeler que, ayant souvent répété mes expériences dans ces conditions, je n'ai jamais constaté un développement de chaleur, mais bien un petit abaissement de température, dont j'ai indiqué la cause : les vapeurs ne sont pas sèches, et c'est pour les dessécher que j'ai abaissé la pression. J'ajoute aussi que, dans les essais multiples que j'ai faits, j'étais arrivé à régler la marche des vapeurs de telle façon que l'hydrate de chloral se condensât en masse cristalline dans le récipient, et il en passait, dans les diverses expériences, de 20 grammes à 40 grammes en dix minutes. »

— Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique; par M. BERTHELOT. — « 1. La chimie offre peu de réactions plus étranges que celle de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée : l'un et l'autre de ces corps perdant, dit-on, leur oxygène, et l'argent libre étant régénéré. Cette réaction a été attribuée jusqu'ici à quelque mystérieuse action de présence. J'ai été conduit à en reprendre l'étude, à la suite de mes recherches, récemment publiées, sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis, et je suis arrivé à des résultats inattendus.

2. On ne saurait révoquer en doute la réduction de quelque dose d'oxyde d'argent, le métal réduit pouvant être isolé, en dissolvant l'excès d'oxyde inaltéré par un acide étendu. La poudre impalpable que l'on obtient ainsi est bien de l'argent pur, comme je l'ai vérifié par l'analyse.

3. Mais *le volume de l'oxygène dégagé est précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygénée*, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour. (Suivent plusieurs expériences de l'auteur qui ne laissent aucun doute sur le résultat qu'il annonce.)

4. La conséquence de ces observations est claire : la matière insoluble qui subsiste après la destruction de l'eau oxygénée doit retenir la totalité de l'oxygène de l'oxyde d'argent primitif. Cette masse, d'ailleurs, n'est pas homogène. Non-seulement elle est séparable en oxyde soluble dans les acides et argent insoluble, par l'action des acides : action que l'on pourrait suspecter, comme susceptible de produire par elle-même, sur un oxyde déjà modifié, la décomposition qu'elle manifeste. Mais la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent étant exécutée en précipitant l'oxyde du nitrate par un alcali équivalent, au sein de la liqueur même qui renferme l'eau oxygénée, on observe, après la réaction, une substance noire, bien plus foncée que l'oxyde ordinaire, qui vient flotter à la surface, soulevée par les bulles d'oxygène, tandis qu'une poudre grise d'argent métallique tombe au fond. La séparation exacte du dernier corps ne peut être faite que par un acide étendu qui dissout la matière noire; mais la préexistence même du métal n'est pas douteuse.

La matière complémentaire ne saurait être dès lors qu'un oxyde supérieur; sa dissolution, faite à chaud dans l'acide sulfurique étendu, dégage en effet de l'oxygène.

L'auteur a déterminé les rapports des divers produits :

5. Ainsi, la matière qui subsiste après la réaction renferme la totalité de l'oxygène et de l'argent contenus dans l'oxyde d'argent primitif; mais la répartition de ces éléments a été changée sous l'influence du bioxyde d'hydrogène, de façon à représenter un mélange mécanique (séparable par lévigation) dans lequel un tiers de l'argent est libre et le tiers de l'oxygène correspondant combiné au surplus de l'oxyde d'argent, en formant un sesquioxyde dont les acides le dégagent à l'état de liberté.

6 et 7. Le sesquioxyde d'argent se présente en flocons noirs, hydratés, tout à fait distinct de l'oxyde brun ordinaire. Les acides étendus l'attaquent à froid, en formant une émulsion brune qui traverse les filtres; mais ils ne tardent pas, surtout à chaud, à le dissoudre, en dégageant de l'oxygène et en régénérant des sels d'argent ordinaire. L'acide chlorhydrique le change peu à peu en chlorure, en dégageant de l'oxygène gazeux. Séché, même à froid, dans une cloche, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble alors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre. Il attire l'acide carbonique de l'air en se changeant en carbonate ordinaire.

Cet oxyde est probablement le même qui se développe dans la réaction de l'ozone sur l'argent humide, mais en trop petite quantité pour être étudié.

8. Si nous nous reportons maintenant à la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, nous sommes conduits à l'expliquer par la formation d'un premier composé dérivé de ces deux corps, analogue au composé de bioxyde de baryum et d'hydrogène.

L'existence réelle d'un premier composé de cette nature est facile à apercevoir, lorsqu'on prend, à une température voisine de zéro, l'eau oxygénée mélangée de nitrate d'argent, et qu'on y verse goutte à goutte une solution alcaline. Il se produit d'abord un précipité brun, sans dégagement gazeux; mais, au bout de quelques secondes, l'effervescence se déclare, l'oxygène se dégage et la masse noircit de proche en proche. Ce composé initial est trop instable pour avoir pu être isolé.

9. J'ai cherché à déterminer la chaleur de formation du sesquioxyde d'argent par l'étude thermique de la réaction de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée.

Quelles qu'aient été les proportions relatives des deux corps, la chaleur dégagée a été trouvée sensiblement la même que celle de la décomposition spontanée de l'eau oxygénée étendue, soit $10^{cal}.8$ pour $HO^2$.

La combinaison du sesquioxyde avec l'eau oxygénée doit dégager de la chaleur, comme je l'ai prouvé pour la combinaison de l'eau oxygénée et du bioxyde de baryum : ce dégagement de chaleur est le point de départ des transformations consécutives.

10. En résumé, la théorie de la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent paraît être la suivante :

L'eau oxygénée forme avec l'oxyde d'argent, à équivalents égaux, un premier composé instable, tel que $Ag^2O^3,3HO^2$, avec séparation d'argent métallique. Puis ce composé se décompose presque aussitôt en sesquioxyde hydraté, eau et oxygène; la somme des deux effets (et probablement aussi chacun d'eux séparément) étant un dégagement de chaleur.

Si l'oxyde d'argent est en excès, tout en reste là. Mais s'il y a, au contraire, un excès d'eau oxygénée, l'action se renouvelle, parce que le sesquioxyde agit à son tour sur l'eau oxygénée pour reproduire la combinaison $Ag^2O^3,3HO^2$, laquelle se décompose encore; et ainsi de suite indéfiniment, jusqu'à destruction totale de l'eau oxygénée.

11. La même théorie rend compte de la décomposition de l'eau oxygénée au contact de l'argent métallique. On sait que cette action est surtout vive avec l'argent très-divisé, tel que celui qui résulte de la réduction antérieure de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée. Mais ce n'est pas là une action de présence, comme on l'avait supposé jusqu'ici, car l'argent s'oxyde partiellement dans la réaction.

Dès lors, on est autorisé à attribuer l'action décomposante de l'argent métallique sur l'eau oxygénée à la formation du sesquioxyde d'argent, jouant le rôle d'intermédiaire continu dans la décomposition de l'eau oxygénée.

C'est ainsi que nous sommes ramenés à la théorie thermochimique qui envisage les prétendues actions de présence comme dues en réalité à un cycle régulier de métamorphoses exothermiques. »

— Mémoire sur la température de l'air à la surface du sol et de la terre jusqu'à 36 mètres de profondeur, ainsi que sur la température de deux sols, l'un dénudé, l'autre couvert de gazon, pendant l'année 1879; par MM. Edm. Becquerel et Henri Becquerel. — « Nous avons déjà eu l'occasion de présenter quelques observations relatives à l'influence de la neige sur la température du sol pendant cette longue période de froid (1); nous pensons compléter prochainement les remarques que nous avons faites à cet égard; on peut seulement ici faire observer qu'en 1879, comme antérieurement, sous le sol gazonné, la température n'est pas descendue au-dessous de 0 degré, même à $0^m.05$ de profondeur, et que le gazon oppose un obstacle à la pénétration de la gelée en terre. »

— État actuel de la question du canal interocéanique; par M. de Lesseps.

— L'Académie procède à l'élection de deux candidats à présenter au ministre pour une place d'astronome titulaire actuellement vacante à l'Observatoire de Paris.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1880, p. 131. Séance du 15 décembre 1879.

M. Perigaud est présenté en première ligne et M. Perrotin en seconde ligne. Sur 48 votants, chacun d'eux a obtenu 41 suffrages.

— Sur un appareil microphonique recueillant la parole à distance. Note de MM. P. Bert et d'Arsonval. — Au cours de recherches sur la surdité, nous nous sommes proposé de construire un microphone qui résolût le double problème suivant : d'une part, renforcer les vibrations sonores de la parole, que le téléphone ne peut qu'affaiblir en les transmettant; d'autre part, recueillir ces vibrations à une distance de plusieurs mètres de la personne qui parle.

Dans les recherches que nous poursuivons en commun, nous sommes arrivés à un résultat qui nous semble mériter d'attirer l'attention de l'Académie. Il est dû aux modifications profondes que nous avons fait subir aux microphones actuellement connus.

Ces modifications portent : en premier lieu, sur la nature de l'écran qui doit recevoir les vibrations aériennes et les transformer en ébranlements moléculaires; en second lieu, et principalement, sur le moyen de régler le contact des charbons qui constituent le microphone.

La matière qui, pour la construction de la plaque réceptrice, nous a donné les meilleurs résultats, est le caoutchouc durci. Nous l'employons en plaques d'étendue variable; l'épaisseur augmente ou diminue avec la surface, mais elle n'est jamais moindre de $0^{m}.001$, sous peine de voir reparaître les sons nasillards, si désagréables dans ces sortes d'instruments.

A travers cette membrane passe le charbon fixe, soutenu par une bague métallique. Le second charbon, dont les variations de pression dans son contact avec le premier devront déterminer les variations du courant, est réglé d'une manière toute nouvelle, à laquelle est dû pour la plus grande part le bon résultat de notre instrument. Ce charbon est porté par une tige de fer qui peut pivoter autour d'un axe sur lequel elle est parfaitement équilibrée, en telle sorte que la pesanteur n'a plus nulle action sur elle. La mobilité de cette tige de fer est réglée par un aimant qui l'attire suivant son axe et qu'on peut en éloigner ou rapprocher à volonté. Lorsque l'aimant est très-éloigné, la tige peut tourner indifféremment autour de son pivot. Lorsqu'il est presque au contact, l'aiguille est fortement dirigée et ne peut avoir que des vibrations d'une très-faible amplitude et d'une grande rapidité : c'est ce qui est nécessaire pour qu'elle puisse accompagner le charbon monté sur la membrane vivante, sans jamais l'abandonner, et par conséquent sans créer d'interruptions. Les déplacements de l'aimant, très-faciles à obtenir avec une grande précision, constituent un mode de réglage à la fois très-délicat et très-fixe, et qui pourra être employé dans beaucoup d'autres circonstances; il est bien supérieur à celui qu'on obtient avec des ressorts quelconques, dont le poids et l'inertie présentent toujours de graves inconvénients, surtout lorsqu'il s'agit de phénomènes moléculaires.

Tel est notre microphone. Les variations de courant qu'il a engendrées actionnent, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une bobine d'induction, un téléphone récepteur.

Grâce à cet appareil, les bruits stridents connus sous le nom de *crachements* disparaissent en même temps que les ruptures de courant qui leur donnent naissance dans le microphone ordinaire. Le timbre de la voix transmise ne subit qu'une très-légère altération, due probablement au téléphone récepteur.

On peut, en parlant à voix très-basse, mais au voisinage même du microphone, transmettre la parole avec une netteté vraiment très-remarquable.

A haute voix, on peut se placer jusqu'à 4 mètres ou 5 mètres de l'appareil, dont la sensibilisation à l'aide de l'aimant est très-aisément proportionnée à la distance.

Cette première partie de notre étude achevée, la parole ainsi recueillie à distance, nous cherchons maintenant à en augmenter l'intensité au téléphone récepteur, et c'est alors que l'application au soulagement de la surdité pourra être tentée utilement. »

— Règles pratiques pour l'établissement des transmissions télodynamiques. Note de M. H. Léauté, présentée par M. Rolland.

— Sur le rendement économique des moteurs électriques et sur la mesure de la quantité d'énergie qui traverse un circuit électrique. Note de M. Marcel Deprez.

— Loi concernant la distribution des astres du système solaire. Note de M. L. Gaussin.

— Sur les systèmes formés d'équations linéaires à une seule variable indépendante. Note de M. G. Darboux.

— Sur la réduction des substitutions linéaires. Note de M. C. Jordan.

— Sur l'équation aux dérivées partielles du potentiel. Note de M. E. Picard.

— Sur un nouveau télémètre. Note de M. Landolt, présentée par M. Marey.

— Application du téléphone à la mesure de la torsion de l'arbre moteur des machines en mouvement. Note de M. C. Resio, présentée par M. Th. du Moncel.

— Électrolyse de l'acide malonique. Note de M. E. Bourgoin, présentée par M. Berthelot. « L'acide malonique est très-soluble dans l'eau, car il se dissout dans moins de son poids d'eau à la température ordinaire. J'ai trouvé que 100 parties d'eau à 15 degrés en dissolvent 139.37.

En soumettant à l'électrolyse une solution concentrée, de consistance sirupeuse, le gaz P, qui ne se dégage qu'avec une grande lenteur, est simplement formé d'oxygène mêlé à une petite quantité d'acide carbonique.

L'acide malonique libre se comporte, sous l'influence du courant, à la manière des acides minéraux, l'acide sulfurique, par exemple, la seule différence consistant dans la destruction d'une petite quantité d'acide sous l'influence de l'oxygène.

En résumé, l'acide malonique présente les caractères suivants :

A l'état libre, il est très-stable vis-à-vis du courant et se concentre régulièrement dans le compartiment positif, double caractère qui l'éloigne de son homologue inférieur, l'acide oxalique.

En solution concentrée et alcaline, il ne donne naissance, dans aucun cas, à un carbure d'hydrogène, ce qui le différencie de l'acide succinique.

Ces différences sont telles, que si le méthylène libre n'avait pas échappé jusqu'ici à toutes les recherches, on serait tenté de croire que l'acide malonique de synthèse n'est pas le véritable homologue de l'acide oxalique et de l'acide succinique ordinaire. »

— Synthèse des matières ulmiques; par M. A. Millot. — « Lorsque l'on fait passer dans de l'eau acidulée un courant électrique, en prenant pour électrode négative une lame de platine et pour électrode positive un charbon de cornue à gaz, le charbon se désagrège promptement et tombe en poussière au fond du vase. Si l'on remplace la solution acide par une solution alcaline, le charbon se désagrège encore; mais, en outre, une notable proportion se dissout dans le liquide, qui prend une coloration noire très-intense.

J'ai employé une solution ammoniacale renfermant 5 pour 100 d'ammoniaque à 22 degrés (une plus forte proportion d'alcali retarde la réaction). J'ai électrolysé la solution à l'aide d'une pile thermo-électrique équivalant à peu près à 2 éléments Bunsen. Le liquide noir que l'on obtient après filtration est précipité par les acides minéraux, et l'on obtient une matière qui, dans ses caractères généraux, présente de l'analogie avec le glucose azoté décrit par M. Thenard. »

— Sur les produits du dédoublement des matières protéiques; par M. Bleunard.

— Sur les caractères anatomiques du sang dans les phlegmasies. Note de M. G. Hayem, présentée par M. A. Vulpian. — L'étude des altérations anatomiques du sang, et surtout de l'évolution de ces altérations, montre que les principaux états morbides ont pour ainsi dire un cachet hématique spécial dont la connaissance peut être appliquée au diagnostic et au pronostic d'un certain nombre de maladies.

— Sur un procédé pour la mesure des températures élevées. Note de MM. J. Crafts et Fr. Meier, présentée par M. Friedel.

— Sur l'action digestive du suc de papaya et de la papaïne sur les tissus sains ou pathologiques de l'être vivant. Note de M. E. Bouchut. — « Dans une précédente communication (1), j'ai montré qu'il y avait, dans le suc de papayer et dans le ferment digestif qu'elle renferme (la *papaïne*), un agent qui forme avec les matières albuminoïdes (fibrine,

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, octobre 1879, p. 1109.

gluten, viande crue, lait) une combinaison ayant tous les caractères des peptones assimilables. En poursuivant ces expériences avec le suc de papayer dilué ou avec la papaïne, non plus sur des matières albuminoïdes mortes, mais sur des tissus vivants, sains ou pathologiques, d'adénômes et de cancers, je suis arrivé à des résultats que je crois digne d'intérêt.

Ces tissus se digèrent et se convertissent en peptones, comme les matières albuminoïdes mortes. Ainsi, par des injections de 1 gramme *de solution de papaïne* à $0^{gr}.10$ par gramme, ou de 1 gramme de suc de papayer au cinquième dans le cerveau, au moyen de la seringue hypodermique, on obtient une digestion de la substance cérébrale qui a été en contact avec le tissu du cerveau. Toute cette partie, examinée vingt-quatre heures après la mort, est devenue jaunâtre, molle, et, sur un point plus restreint, elle forme un foyer de ramollissement pulpeux jaune et d'autres fois rougeâtre. L'animal ne résiste que deux ou trois heures à cette injection; il tombe dans le collapsus, paralysé d'un ou des deux côtés du corps, et il meurt en paraissant beaucoup souffrir.

Si l'on injecte, sur le même animal, 1 gramme de la même solution de papaïne, ou de suc de papayer dilué, dans les muscles d'une région quelconque du corps, à la cuisse, à la fesse ou dans les lombes, on remarque, au bout de vingt-quatre heures, lors de l'autopsie, une altération très-prononcée du tissu musculaire. Dans la partie du muscle où a séjourné la papaïne, on trouve, entourée par le tissu musculaire normal, une partie ramollie, pulpeuse et gélatineuse, formée par le muscle digéré. Dans sept expériences, le résultat a toujours été le même.

Après ces expériences sur les tissus nerveux et musculaires d'un animal vivant, j'ai pensé que les tissus pathologiques, tels que les adénômes, cancers, etc., pourraient être digérés et dissous par la papaïne et le suc de papaya. Trois fois, j'ai injecté dans les adénômes du cou la solution indiquée, soit par une seule piqûre, soit par plusieurs injections, selon le volume de la tumeur. Les effets de cette injection sont, au bout de deux heures, très-douloureux, et provoquent un violent accès de fièvre. Au bout de trois jours, les ganglions sont ramollis et convertis en abcès qu'il faut vider avec l'instrument tranchant; puis, deux fois sur trois, l'abcès a guéri.

Dans trois cas de cancer du sein et un cas de cancer des ganglions de l'aîne après castration, rencontrés à l'hôpital Saint-Louis, dans le service de M. Péan, des injections de papaïne ont amené le ramollissement et la digestion de tumeurs dures, énormes. Le produit liquide, retiré par aspiration d'un de ces cancers gros comme le poing, examiné au laboratoire de la Faculté par M. Henninger, a paru être une veritable peptone. Cela démontre que l'action de la papaïne sur le tissu cancéreux a été une vraie digestion.

Dans ces cas aussi, la solution injectée, quoique neutre, a produit de très-violentes douleurs et un formidable accès de fièvre.

Je rapporterai enfin une expérience relative à une forte grenouille vivante, en partie dépouillée de sa peau et mise tout entière dans un vase rempli de suc de papayer, dilué au cinquième. Elle était morte au bout de douze heures, en partie digérée au bout de vingt-quatre heures, et, après deux jours, il n'en restait plus que le squelette.

Cette expérience et celles qui ont été précédemment rapportées au sujet des lombrics et des ténias vivants, que la papaïne a digérés, prouvent que tous les tissus organisés, même lorsqu'ils sont vivants, peuvent être peptonisés par cette substance, qui est de la *pepsine végétale*. Elle agit sur les tissus d'un animal vivant de même façon que sur les matières alimentaires albuminoïdes déposées dans l'estomac ou dans un vase de laboratoire. »

— Sur l'anchylostomiase. Note de M. MM. L. Concato et P. Perroncito (de Turin).

— Sur la production artificielle de feldspaths à base de baryte, de strontiane et de plomb, correspondant à l'oligoclase, au labrador et à l'anorthite; par MM. F. Fouqué et A. Michel Levy. — « Nous nous sommes proposé, dans ces recherches, de compléter l'une des séries minéralogiques naturelles les plus importantes : celle des feldspaths à base alcalino-terreuse. L'analogie du rôle que jouent dans les minéraux, d'une part, la chaux, la baryte, la strontiane et le protoxyde de plomb; d'autre part, la chaux, la magnésie, les protoxydes de fer, de manganèse et de zinc, a été signalée par Ch. Sainte-Claire De-

ville et mise en relief par M. H. Sainte-Claire Deville dans son étude synthétique des apatites et des wagnérites. Il était naturel de penser que la chaux qui entre dans les feldspaths y figure comme un représentant du premier de ces groupes; nos expériences justifient cette manière de voir en établissant qu'elle peut y être remplacée par la baryte, la strontiane ou le protoxyde de plomb.

Le procédé que nous avons suivi consiste à opérer la cristallisation à une température élevée, inférieure au point de fusion, mais voisine de celui-ci. Il fournit des cristaux enchevêtrés, qui ne sont pas susceptibles d'être isolés; mais il a l'avantage de se rapprocher du moyen le plus fréquemment employé sous nos yeux par la nature pour faire cristalliser les feldspaths; il démontre donc la possibilité, sinon la probabilité, de l'existence à l'état naturel d'une partie de nos produits.

Les mélanges que nous avons soumis à la fusion consistent en silice, alumine, carbonate de soude avec strontiane, baryte ou oxyde de plomb; nous les avons mélangés dans les proportions suivantes, rapportées à leurs équivalents :

| | Oligoclase. | Labrador. | Anorthite. |
|---|---|---|---|
| $SiO^2$ | $4\frac{1}{2}$ | 3 | 2 |
| $Al^2O^3$ | 1 | 1 | 1 |
| $NaO, CO^2$ | $\frac{5}{8}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 |
| MO | $\frac{3}{8}$ | $\frac{3}{4}$ | 1 |

Après quarante-huit heures de chauffe, on obtient des culots entièrement cristallisés, que l'on taille en plaques minces pour l'étude microscopique. Les cristaux s'aperçoivent à la lumière naturelle, mais ils se distinguent mieux entre les nicols croisés; ils sont allongés à la façon des microlithes feldspathiques, et, comme eux, sont susceptibles de se grouper en sphérolithes. L'intensité de la double réfraction est à peu près celle des feldspaths, sauf dans la série plombique, qui se pare de couleurs plus vives.

Pour obtenir les feldspaths de plomb, nous avons opéré dans des creusets de terre réfractaire; en fondant rapidement le mélange, on évite toute attaque sensible des parois du creuset. Nos autres feldspaths ont été obtenus dans des creusets de platine. Nous avons employé l'acide nitrique pour l'attaque des feldspaths de plomb, l'acide chlorhydrique dans tous les autres cas.

M. des Cloizeaux a récemment signalé un feldspath barytique naturel (1 : 3 : 8) triclinique, dont les propriétés optiques sont légèrement différentes de celles de notre oligoclase similaire; l'analyse faite par M. Pisani y a décelé une quantité notable de chaux; la densité, égale seulement à 2.835, éloigne également ce feldspath de nos produits. »

— Éruption et chute de poussières volcaniques, le 4 janvier 1880, à la Dominique (Antilles anglaises). Lettre de M. L. Bert à M. Daubrée.

— Examen des poussières volcaniques ci-dessus et de l'eau qui les accompagnait; par M. Daubrée. — La poussière volcanique ci-dessus est particulièrement remarquable par les innombrables cristaux de pyrite qui y sont disséminés.

La présence de la galène, associée ici à la pyrite, comme un produit d'émanation volcanique, est également très-digne de remarque.

Quant à l'eau, elle contient en dissolution les mêmes sels que la poussière recueillie à sec, c'est-à-dire beaucoup de chlorure de potassium, avec un peu de chlorure de sodium, une petite quantité de sulfate de chaux et une forte proportion de matières organiques. La quantité de ces sels s'élève à 2 pour 100 du poids de l'eau.

— Séparation des minéraux dont la densité est plus grande que celle du quartz, à l'aide de mélanges fondus de chlorure de plomb et de chlorure de zinc. Note de M. R. Bréon, présentée par M. Daubrée.

— Aperçu sur la genèse des eaux minérales de la Savoie. Note de M. L. Lévy.

— Composition des eaux minérales de Bussang (Vosges). Note de M. Ed. Willm.

**Séance du 22 mars.** — Sur l'origine du système solaire; par M. Faye (suite).

— Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— De la compensation des températures dans les chronomètres. Note de M. PHILLIPS (suite).

— Sur le tritoxyde d'argent; par M. BERTHELOT. — Ce corps est probablement identique avec le dérivé du sesquioxyde d'argent et de l'eau oxygénée dont j'ai admis l'existence transitoire dans une Note précédente, lequel paraît être le point de départ de la décomposition continue de l'eau oxygénée au contact de l'oxyde d'argent, ou de l'argent lui-même.

— Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT. — « Cette réaction est des plus singulières. En effet, les deux composés, mis en présence dans une liqueur fortement acide, se décomposent réciproquement et perdent tout leur oxygène actif, en étant ramenés l'un et l'autre à l'état de protoxyde (1). La découverte de ce fait intéressant, due à M. Brodie, a donné lieu à des théories diverses sur la polarité réciproque des atomes. Je me bornerai à montrer que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée est due, comme la plupart des réactions de ce genre, à la formation d'un composé instable, composé dont la destruction spontanée explique le dégagement d'hydrogène consécutif. — Suivent les expériences de l'auteur.

Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans les liqueurs fortement acides, donne naissance à un *composé incolore*, stable à — 12 degrés dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'*ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif*, et la *totalité* de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement.

Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé? se demande l'auteur. — Suivent encore des expériences nombreuses d'où la conclusion : « On est ramené à l'hypothèse d'un *tritoxyde d'hydrogène*, $HO^3$, résultant de l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate de potasse, c'est-à-dire produit par une réaction régulière inverse de celle de l'eau oxygénée sur les oxydes métalliques et dans laquelle les deux substances concourent chacune pour une dose égale d'oxygène. » Reste à l'auteur à isoler le produit qu'il est logiquement amené à dénommer.

— Sur le réglage électrique de l'heure à Paris. Note de M. TRESCA. — L'étude des moyens à employer pour cet objet avait été précédemment commencée à diverses reprises, mais sans avoir été poursuivie jusqu'à l'exécution, et c'est seulement en 1875 que notre illustre confrère Le Verrier obtint de la Préfecture de la Seine la nomination d'une Commission, qu'il était appelé à présider, et qui aurait pour mission de mener à bonne fin la solution pratique de cette intéressante question. A ce moment, Le Verrier, avec la coopération de M. Wolf, venait d'installer la transmission électrique de l'heure de l'horloge des caves de l'Observatoire aux différentes pendules des grands instruments.

Dans la Commission, il fut d'abord décidé qu'un régulateur de cet établissement serait mis en communication électrique avec une des pendules du Conservatoire par un circuit qui reviendrait à son point de départ, où son action maintiendrait également, à la même seconde, un troisième régulateur, construit aux frais de la Ville et placé à côté du premier. Le contrôle réciproque des deux cadrans devait servir à démontrer que les actions régulatrices ne cessaient pas de se faire sentir sur tout le parcours. Cette installation a immédiatement donné, entre les deux pendules des deux établisssements, une concordance dont on fit profiter en même temps l'horloge de l'administration des lignes télégraphiques et celle du Conseil municipal du Luxembourg.

Après plus d'une année de transmission tout à fait correcte, les expériences ayant paru

(1) Dans des liqueurs neutres ou alcalines, la décomposition est moins simple, l'eau oxygénée étant détruite, tandis que l'acide permanganique est réduit à l'état de bioxyde, ou plutôt d'un oxyde intermédiaire. La formation d'un tel oxyde s'explique parce que le protoxyde, n'étant pas changé en sel par la présence d'un acide, demeure uni avec une portion de l'oxygène. Le peroxyde de manganèse détermine d'ailleurs la décomposition continue de l'eau oxygénée, en vertu de quelque mécanisme analogue à celui qui préside à la réaction de la baryte et des alcalis peroxydés, d'après l'une de mes Notes précédentes.

suffisamment probantes à la Commission, le Conseil municipal de Paris, sur le rapport de M. Viollet-le-Duc, a autorisé, conformément au projet qu'elle avait formulé avec les ingénieurs de la Ville, une dépense de 80,000 francs pour l'installation de douze centres horaires, à l'aide desquels on pourrait entretenir à l'heure, d'abord quarante cadrans environ, dans Paris, plus tard même un nombre beaucoup plus considérable.

A cet effet, l'installation des horloges et des piles de l'Observatoire a été complétement organisée, grâce au concours de notre confrère M. l'amiral Mouchez, directeur de cet établissement, par les soins duquel l'horloge motrice est chaque jour entretenue à la véritable heure moyenne.

Les différents horlogers qui s'occupent de transmissions électriques ayant été consultés dans une conférence spéciale, on a pu former une sorte de cahier des charges, auxquelles devraient satisfaire les premières horloges des centres horaires, disposées de manière à être réglées seconde par seconde et à servir en même temps de points de départ pour la remise à l'heure des cadrans placés sous leur dépendance.

Nous avons constaté que le public s'intéresse vivement à cette question; chacun met sa montre à l'heure devant les différents centres horaires, et il y a lieu de croire que l'intérêt ne sera pas moindre, en ce qui concerne les principaux cadrans des grandes voies publiques, qui seront facilement réglés de manière à ne donner lieu jamais à un écart de plus d'une minute.

Les premières installations de remise à l'heure comprendront, outre les mairies : sur le premier réseau, les cadrans extérieurs de Saint-Eustache, la Bourse, Notre-Dame de Clignancourt; sur le second, Saint-Jacques-du-Haut-Pas, Palais-de-Justice, Saint-Gervais, Saint-Laurent, Saint-Vincent-de-Paul, Saint-Denis-de-la-Chapelle, Notre-Dame-de-la-Croix à Ménilmontant et Saint-Jean-Baptiste à Belleville.

— Rapport fait à l'Académie sur les résultats obtenus, pendant la campagne de *la Magicienne*, pour l'observation du passage de Mercure ; par M. l'amiral Serres.

— Sur les courbes définies par une équation différentielle. Note de M. H. Poincaré.

— Sur les intégrales de fonctions algébriques ; par A.-E. Pellet.

— Sur une classe de fonctions de plusieurs variables tirées de l'inversion des intégrales de solutions des équations différentielles linéaires dont les coefficients sont des fonctions rationnelles; par M. L. Fuchs.

— Analyse des phénomènes lumineux produits par les décharges électriques dans les gaz raréfiés. Note de M. E. Ternet, présentée par M. Jamin.

— Sur les lois thermiques des étincelles électriques produites par les décharges ordinaires, incomplètes et partielles des condensateurs. Note de M. E. Villari, présentée par M. Jamin.

— Sur un cas de polarité rémanente de l'acier opposée à celle de l'hélice magnétisante qui la produit. Note de M. Aug. Righi, présentée par M. Jamin.

— Sur la photographie du spectre solaire. Note de M. E. Conche, présentée par M. Desains.

— Sur la densité de l'iode à des températures élevées. Note de MM. J.-M. Crafts et F. Meier, présentée par M. Friedel. — Le désaccord entre ces auteurs et M. Victor Meyer continue à exister et paraît s'expliquer par la difficulté de préciser la détermination de la température. Les auteurs, employant des procédés différents, obtiennent alors des chiffres différents.

Nous espérons, disent MM. Crafts et F. Meier, que des expériences ultérieures permettront de dresser une courbe qui exprimera avec une exactitude suffisante la relation entre la densité et la température, et les résultats obtenus avec les halogènes laissent entrevoir la possibilité de trouver un rapport entre la densité anomale et le poids atomique, rapport qu'il conviendrait de chercher aussi dans les autres groupes périodiques des éléments.

Nous admettons que la densité est normale pour le chlore jusqu'à 1350 degrés, décidément anomale pour l'iode et probablement intermédiaire pour le brome.

— Sur le mode de production de l'acétal. Note de MM. R. Engel et de Girard, présentée

par M. A. Wurtz. — En faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans un mélange d'alcool et d'aldéhyde à froid, on obtient de l'acétal. Le rendement est très-considérable.

L'expérience a été répétée et a donné les mêmes résultats. Un mélange d'alcool et d'aldéhyde n'a pas donné d'acétal, après avoir été soumis pendant un temps égal à l'action du froid. L'hydrogène phosphoré intervient donc dans la production de l'acétal.

Parmi les produits les plus volatils, on a constaté l'odeur de l'éther ordinaire.

— Chaleurs spécifiques des solutions de potasse et de soude. Note de M. Hammerl, présentée par M. Berthelot.

— Sur les alcalis du grenadier. Note de M. Ch. Tanret, présentée par M. Berthelot. — Ainsi qu'il ressort d'une Note précédente, l'écorce du grenadier contient quatre alcaloïdes volatils, dont trois sont liquides et l'autre est cristallisé. Ayant déjà indiqué les principales propriétés de celui-ci, je viens compléter celles des trois premiers, que j'isole maintenant complétement; je désignerai ces corps sous les noms de *pelletiérine, isopelletiérine, méthylpelletiérine* et *pseudopelletiérine*. Trop de pelletiérines ! Ceci embrouille les médecins pour le traitement médical du précieux médicament de M. Tanret.

— Production artificielle d'une leucotéphrite identique aux laves cristallines du Vésuve et de la Somma. Formes naissantes cristallitiques de la leucite et de la néphéline. Note de MM. F. Fouqué et A. Michel Lévy, présentée par M. Daubrée.

Nous avons eu l'honneur de présenter, le 18 novembre 1878, à l'Académie une Note contenant la description d'une roche artificielle identique aux laves de l'Etna et composée d'augite, de labrador et de fer oxydulé. Des recherches postérieures nous ont permis d'obtenir des associations de leucite et d'augite, comparables aux leucitites naturelles.

Mais nous n'étions pas parvenus à réunir dans un même magma cristallin la leucite et les feldspaths tricliniques. Pour combler cette lacune, nous avons dû modifier légèrement le procédé précédemment employé et tenir compte de la différence considérable de fusibilité des deux minéraux.

On fond en un verre homogène les éléments chimiques du mélange; puis on scinde en deux temps l'opération qui doit amener la formation des cristaux. On maintient d'abord pendant vingt-quatre heures le culot au rouge blanc; les éléments de la leucite s'isolent et passent à l'état cristallin. Puis, dans un second temps, la matière est maintenue pendant vingt-quatre heures au rouge cerise, à une température légèrement inférieure à celle de la fusion du feldspath cherché. Tout le culot se prend alors en une masse cristalline.

Nous avons traité ainsi un mélange de silice, d'alumine, de potasse, de soude, de magnésie, de chaux et d'oxyde de fer, représentant 1 partie d'augite, 4 de labrador et 8 de leucite. Les culots obtenus, réduits en lames minces, nous ont montré au microscope l'augite, le labrador et la leucite, sensiblement dans les proportions attendues; il s'est produit, en outre, de petits octaèdres réguliers de fer oxydulé et de picotite, dont la consolidation est antérieure même à celle de la leucite, comme dans les roches naturelles.

L'augite est en petits microlithes verts, allongés suivant $h^1\ g^1$; le labrador en grands microlithes maclés suivant la loi de l'albite et allongés parallèlement à $pg^1$. La leucite se présente en grands et petits trapézoèdres $a^2$, $a_2$, $b^1$; quelques échantillons permettent une mesure très-approximative des angles.

Tous ces minéraux possèdent les propriétés optiques qui caractérisent leurs similaires naturels; un grand nombre de cristaux de leucite présentent notamment les macles alternantes suivant les faces de l'octaèdre $b^1$; l'interposition d'une lame de quartz rend ces macles très-apparentes.

— Reproduction artificielle du spinelle et du corindon. Note de M. St. Meunier. — « J'ai mis en présence, dans un tube de porcelaine chauffé, le chlorure d'aluminium, la vapeur d'eau et le magnésium métallique. Le produit consiste en une multitude de cristaux microscopiques, de forme octaédrique, dont la dureté extrême et l'inaltérabilité absolue dans l'acide azotique bouillant les identifie, comme leur composition, avec le spinelle

naturel. Ce résultat si net, que j'ai eu l'honneur de soumettre à M. Daubrée et à M. Descloizeaux m'a naturellement engagé à tenter la synthèse de la gahnite ou spinelle zincique, mais un défaut de température ne permit pas d'atteindre au succès. En échange, il se développa d'innombrables lamelles hexagonales qui se reproduisirent également par la réaction mutuelle de l'eau et du chlorure d'aluminium, et qui consistent, sans aucun doute, en corindon cristallisé comme celui de la nature.

Ces divers faits, faciles à vérifier par tout le monde, contribueront à appuyer, pour leur part, les idées de Gay-Lussac et Davy sur l'existence d'un noyau métallique non oxydé dans les régons intragranitiques. L'eau et le chlorure de silicium étant des agents qui jouent nécessairement un grand rôle dans la chimie des profondeurs, il semble que les expériences précédentes reproduisent un ensemble de conditions réalisées dans la nature. »

— Sur la présence normale du cuivre dans les plantes qui vivent sur les roches de la formation primordiale. Note de M. Dieulafait, présentée par M. Berthelot. — Dans un Mémoire récent, j'ai montré que le cuivre existe à l'état de diffusion complète dans toutes les roches de la formation primordiale et dans celles qui proviennent directement de leur destruction. Parmi les nombreuses conséquences qu'entraîne ce fait général se trouve en particulier la suivante : toutes les plantes qui se développent sur les roches de la formation primordiale et sur celles qui en dérivent directement doivent contenir du cuivre en proportion sensible.

*Résultats obtenus.* — 1° Le cuivre existe dans toutes les plantes qui se développent sur les roches de la formation primordiale; sa proportion est suffisante pour qu'il puisse être reconnu avec certitude, même par la réaction de l'ammoniaque, en employant 1 gramme de cendre seulement;

2° Chacun des cent vingt-huit échantillons de chêne blanc des terrains marneux m'a permis de reconnaître la présence du cuivre avec 1 gramme de cendre, bien que, en général, la proportion de ce métal fût inférieure à celle des plantes des terrains primordiaux;

3° Tous les échantillons recueillis dans les horizons dolomitiques ont fourni du cuivre nettement reconnaissable dans 1 gramme de cendre; mais, suivant les échantillons, il y a eu de grandes variations ;

4° Les plantes qui vivent sur les calcaires relativement purs ne m'ont plus fourni trace de cuivre dans les conditions des trois groupes précédents. Pour arriver à le reconnaître avec certitude, j'ai dû élever parfois jusqu'à 100 grammes le poids de la cendre sur laquelle j'opérais.

— Recherches sur l'innervation vaso-motrice, la circulation du foie et des viscères abdominaux. Note de M. Laffont, présentée par M. Vulpian.

— Sur les caractères anatomiques du sang dans les phlegmasies. Deuxième Note de M. G. Hayem, présentée par M. A. Vulpian.

— Sur les cellules godronnées et le système hyalin intra-vaginal des nerfs des solipèdes. Note de M. J. Renaut, présentée par M. Bouley.

— Du système nerveux de l'*Idothea entomon* (crustacé isopode). Note de M. Ed. Brandt, présentée par M. Blanchard.

— Sur la caducité des crochets et du scolex lui-même chez les tœnias. Note de M. P. Mégnin, présentée par M. Ch. Robin.

**Séance du 29 mars.** — Application de la théorie des sinus des ordres supérieurs à l'intégration des équations différentielles linéaires; par M. Yvon Villarceau.

— Sur la détermination des températures élevées. Note de MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost. — « Un certain nombre de chimistes s'occupent en ce moment de la détermination plus ou moins précise des températures élevées. Dans la séance du 23 septembre 1878, l'un de nous, dans une Note sur la dissociation des oxydes de la famille du platine, en collaboration avec M. Debray, a annoncé que la m sure des températures avait été

obtenue au moyen des appareils que nous avons employés en 1863 (pour déterminer le coefficient de dilatation de la porcelaine), simplifiés depuis par l'emploi de la trompe de Sprengel, qui permet d'enlever et de mesurer, toutes les fois qu'on le désire, la matière thermométrique (l'azote) contenue dans le réservoir et de calculer la température.

Nous devons décrire aujourd'hui cette méthode, qui est manifestement plus expéditive que la méthode manométrique de V. Regnault, qui nous avait servi autrefois.

Dans un Mémoire que nous publierons dans les *Annales de l'École normale supérieure*, nous donnerons le dessin de l'appareil avec les dispositions que nous avons adoptées; mais nous pensons que cette description sommaire suffira parfaitement pour faire comprendre le dispositif de cet appareil aux savants initiés à ces questions. »

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle a faite dans la personne de M. W.-Ph. Schimper, correspondant de la section de botanique, décédé à Strasbourg le 20 mars 1880.

— Sur les séries hypergéométriques de deux variables et sur des équations différentielles linéaires simultanées aux dérivées partielles. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur une classe de fonctions de plusieurs variables, etc., par M. L. Fuchs. (Extrait d'une lettre à M. Hermite.)

— Sur la manière dont les frottements entrent en jeu dans un fluide qui sort de l'état de repos, et sur leur effet pour empêcher l'existence d'une fonction des vitesses. Note de M. J. Boussinesq.

— Mémoire sur des intégrations relatives à l'équilibre d'élasticité; par M. Émile Mathieu.

— Recherches sur la diffusion. Note de M. L. Joulin. — Ces recherches ont porté sur la condensation des gaz par les corps poreux, sur la dissolution des gaz dans les liquides en contact direct ou séparés par une membrane, enfin sur les équilibres qui s'établissent entre les gaz condensés ou dissous et une atmosphère limitée ambiante.

— Sur une propriété nouvelle des vanadates. Note de M. P. Hautefeuille, présentée par M. Debray. — « Les vanadates acides de potasse, de soude et de lithine jouissent de la propriété assez inattendue de rocher à la façon des métaux ou de la litharge. Ces vanadates, lorsqu'ils passent lentement de l'état liquide à l'état solide, cristallisent et donnent naissance à de fines bulles de gaz, qui produisent en se dégageant un bruit sec analogue à celui de la décrépitation du chlorure de sodium et qui déterminent à travers les couches superficielles solidifiées les premières des épanchements de sel fondu et des jets de gaz. La cristallisation, troublée par ces phénomènes, est très-confuse et fournit une masse caverneuse présentant les reliefs caractéristiques de l'argent coupellé en grande masse.

Le gaz qui se dégage d'un vanadate qui roche est, comme celui qu'abandonne l'argent dans les mêmes conditions, de l'oxygène emprunté à l'air. Deux pesées successives d'un même vanadate, à l'état cristallisé et à l'état vitreux, qu'on peut lui donner en le solidifiant brusquement, m'ont permis de constater que les vanadates fondus au contact de l'air prennent rapidement une quantité constante d'oxygène. Ainsi, le bivanadate de lithine absorbe en quelques minutes près de huit fois son volume de ce gaz au rouge sombre, température à laquelle il est très-fluide, et dégage ce volume de gaz à 600 degrés environ pendant sa cristallisation.

— Sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire et avec l'alcool méthylique. Note de MM. Camille Vincent et Delachanal.

— Expériences montrant que l'anesthésie, due à certaines lésions du centre cérébro-rachidien, peut être remplacée par de l'hyperesthésie, sous l'influence d'une autre lésion de ce centre; par M. Brown-Séquard.

— Effets reflexes de la ligature d'un pneumogastrique sur le cœur, après la section du pneumogastrique opposé. Note de M. François Franck, présentée par M. Marey.

— Contribution à l'étude de la transmission de la tuberculose. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley.

— Sur un mode de traitement de certaines surdités et surdi-mutités infantiles. Note de M. Boucheron, présentée par M. Bouley.

— M. VINOT adresse une Note concernant les dimensions que notre œil attribue à la lune.

**Séance du 5 avril**. — Sur quelques applications des fonctions elliptiques. Note de M. HERMITTE.

— Sur quelques théorèmes de cinématique. Note de M. H. RÉSAL.

— De la détermination des hautes températures. Note de MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. TROOST. — Il a été publié depuis quelque temps un certain nombre de travaux qui nous ramènent naturellement à ceux que nous avons effectués depuis longtemps et que nous n'avons pas entièrement fait connaître.

Lorsque nous avons donné, en 1863, les résultats obtenus pour les densités d'un certain nombre de vapeurs à haute température, nous avons omis de parler des tentatives que nous avions faites pour déterminer la tension de dissociation de l'acide carbonique, par la comparaison des coefficients de dilatation de ce gaz avec ceux de l'eau et de l'hydrogène. Il nous semble utile aujourd'hui de donner quelques-uns de ces résultats, incomplets encore au point de vue des questions que nous voulions résoudre, mais utiles cependant, puisque des savants très-distingués tentent aujourd'hui la recherche de constantes qui manquent encore à la science.

Nous nous proposons, dans cette communication, de donner quelques indications sur les températures d'ébullition du cadmium et du zinc dont l'usage s'est répandu pour obtenir des points fixes.

— Sur la chaleur de formation des oxydes de l'azote. Note de M. BERTHELOT. — Dans un Mémoire précédent (1), M. Berthelot avait trouvé que la chaleur de formation de l'ammoniaque $Az + H^3$ gaz, est égale à $+ 12.2$, au lieu de $+ 26.7$ admis par Thomsen. Le nouveau nombre est déduit de la chaleur de combustion du gaz ammoniac, soit $+ 91.3$; il vient d'être confirmé par M. Thomsen, qui a obtenu $+ 90.65$, nombre concordant dans les limites d'erreur.

Toutes les valeurs thermiques dans le calcul desquels intervient la chaleur de formation de l'ammoniaque doivent donc être corrigées de la différence entre 26.7 et 12.2, soit $+ 14.5$.

Mais, avant de faire subir à la chaleur de formation des oxydes de l'azote une telle correction, il a paru nécessaire de la mesurer par quelque methode plus directe et plus sûre que celle qui procède de la décomposition de l'azotite d'ammoniaque.

Tel est le sujet des nouvelles recherches de l'auteur. Dans ce premier Mémoire, il s'occupe seulement du bioxyde d'azote et du protoxyde d'azote.

— Sur le cyclone du 24 janvier dernier à la Nouvelle-Calédonie. Note de M. FAYE. — Dans les communications que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie sur les phénomènes identiques connus sous les noms variés d'*ouragans*, de *cyclones*, de *typhons* ou de *tornados*, j'ai successivement passé en revue toutes les parties du monde, excepté l'Océanie australe, et partout nous avons retrouvé, dans les tempêtes, les mêmes lois géométriques que certains théoriciens s'efforcent encore de dénaturer. Une lettre que je viens de recevoir d'un officier de notre marine, M. le capitaine de frégate Reveillère, commandant la *Dive*, me met en mesure de remplir cette lacune.

« Je ne puis parler du terrible cyclone de la Nouvelle-Calédonie sans appeler l'intérêt de l'Académie sur les désastres qu'il a infligés à cette importante colonie. Voici un court extrait du *Journal officiel* de Nouméa :

Dans la matinée du 24, la tempête commença réellement à se déchaîner et, jusqu'à $2^h.30$ de l'après-midi, alla croissant, atteignant les dernières limites de la furie. Les toits des maisons, qu'ils fussent en tôle ou en tuiles, volaient au loin, menaçant, dans leur parcours violent, la vie des personnes qui, affolées, cherchaient des abris.

« Tous les bâtiments publics, dont la solidité semblait pouvoir, mieux que nos maisons, affronter l'ouragan, ont été détruits ou ont plus ou moins souffert.

---

(1) Voir *Comptes-rendus*, novembre 1879, page 277 et *Moniteur scientifique*, janvier 1880, p. 17.

« ..... L'aspect de la ville est navrant; on dirait que nous avons supporté un long siége : des maisons sont par terre, les autres n'ont plus de toit, toutes portent le témoignage de leur lutte contre le fléau ; les docks des transports maritimes, dans lesquels étaient déposés des approvisionnements pour une valeur considérable, se sont effrondrés, en détruisant sous leurs décombres la plus grande partie des marchandises qu'ils contenaient; d'autres grands magasins, entièrement découverts, ont perdu la plus grande partie des valeurs qu'ils renfermaient. C'est par millions que l'on peut compter les pertes de la seule ville de Nouméa.

« La mer était déchaînée par la tempête, qui déjouait la sécurité pourtant exceptionnelle de la baie de la Moselle et de nos deux rades, si merveilleusement abritées.

« Les habitants, anxieux, semblaient oublier leur propre ruine, pour suivre du regard es bâtiments qui soutenaient une lutte impossible contre la tempête.

Le *Gladiateur,* cotre du pilotage, sombra l'un des premiers, entraînant avec lui les matelots-pilotes Lorrain et Luneau, trois matelots indigènes et un enfant. La goëlette *la Dumbéa,* appartenant à l'administration pénitentiaire, coulait aussi avec trois matelots de l'État, qui n'ont plus reparu. Le cotre *le Bouraké* disparaissait à son tour avec deux hommes de son équipage. Les goëlettes *l'Étoile-du-Matin, le Nouméa* et *l'Espérance*, et les cotres *Agenoria* et *la Planète,* appartenant au commerce, disparaissaient aussi ou allaient à la côte sans qu'il fût humainement possible de leur porter aucun secours.

« Vers deux heures trente minutes de l'après-midi, le calme se fit presque subitement, et, pour la plupart d'entre nous, il semblait que nous fussions arrivés au terme d'une aussi douloureuse épreuve; mais, pour les marins et les anciens colons, ce n'était là qu'une interruption momentanée de la tempête. On profita de cette interruption, en ville et sur la rade, pour prendre toutes les précautions en vue de combattre ses derniers efforts. Le cyclone se montrait encore, en effet, vers quatre heures, les vents soufflant cette fois du nord-est avec une intensité qui était bien faite pour jeter le découragement après les luttes supportées en vain dans la journée.

« Vers sept heures trente minutes, le temps redevint calme, et cette fois définitivement..... »

— Sur les points de l'Océan arctique de Sibérie qui présentent le plus d'obstacles pour la navigation. Note de M. Nordenskioeld. — « Je suis heureux de pouvoir apporter ici moi-même l'expression de ma reconnaissance pour les marques d'intérêt que l'Académie des sciences n'a pas cessé de donner à l'expédition que je viens de terminer. Avant mon départ, comme pendant mon hivernage dans l'océan Sibérien et lors de mon arrivée au Japon, l'Académie a ainsi encouragé mes efforts et soutenu mon entreprise, autant qu'il dépendait d'elle.

Ces témoignages précieux d'estime et de sympathie ont retenti au dehors; ils ont, je n'en doute pas, beaucoup contribué à préparer le chaleureux accueil que j'ai rencontré partout, depuis que je suis en France, et particulièrement dans sa capitale.

Sans attendre que j'ai eu le temps d'approfondir et de coordonner mes observations, je demande à l'Académie la permission de lui signaler les points qui présentent le plus d'obstacles pour la navigation de l'océan arctique de Sibérie.

Un coup d'œil sur la carte de l'Asie nous montre que ses côtes septentrionales se développent le long du 70e degré de latitude, sur l'immense étendue de plus de 130 degrés.

C'est en longeant ces côtes que la *Véga* a accompli la traversée du passage nord-est et la partie difficile du voyage dont le succès est accueilli en France d'une manière si flatteuse pour notre pays et pour nous.

A maintes reprises, on m'a interrogé sur la possibilité de renouveler ce voyage. Vous trouverez la réponse dans le document que j'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie, et qui est intitulé : *Sur la possibilité de la navigation commerciale dans la mer Glaciale de Sibérie.*

La réponse est résumée dans les paragraphes suivants :

1° La route par mer de l'Atlantique au Pacifique le long des côtes septentrionales de la Sibérie doit fréquemment pouvoir être parcourue, en quelques semaines, par un vapeur

convenable, ayant à son bord des marins expérimentés; mais il est peu probable, d'après la connaissance que l'on possède actuellement de la mer Glaciale de Sibérie, que cette route devienne *dans sa totalité* d'une importance effective pour le commerce.

2° On peut déjà poser comme thèse qu'il n'existe pas de difficultés pour l'utilisation, comme route commerciale, de la voie par mer entre l'Obi-Iénisséi et l'Europe.

3° Selon toute probabilité, la route par mer entre l'Iénisséi et la Léna et entre la Léna et l'Europe peut être également utilisée comme route de commerce, mais l'aller et le retour entre la Léna et l'Europe ne pourront pas se faire dans le courant du même été.

4° Des explorations ultérieures sont nécessaires pour décider de la possibilité de relations commerciales maritimes entre l'embouchure de la Léna et le Pacifique. L'expérience acquise par notre expédition montre que l'on peut dans tous les cas introduire, par cette route, du Pacifique dans le bassin de la Léna, des bateaux à vapeur, des engins pesants et d'autres effets qui ne peuvent être convenablement transportés sur des traîneaux ou sur des voitures.

Beaucoup d'explorations doivent donc encore être exécutées, avant que ce problème si important reçoive une solution définitive; mais je crois qu'on peut, dès maintenant, avec un grand degré de probabilité, fixer les points sur lesquels la navigation dans ces parages rencontrera les principales difficultés.

L'opinion générale est que le cap Tchéliouskine, point septentrional de l'Asie, présentera les plus grands obstacles.

Dans le programme de l'expédition de la *Véga*, j'ai démontré qu'il n'en pouvait être ainsi, à cause de l'influence que les grandes mases d'eau fluviale exercent sur les glaces de la mer polaire littorale. Les masses d'eau déversées par l'Obi, l'Irtych, l'Iénisséi, le Katanga, la Léna, la Yana, l'Indigirka et la Kolyma sont assez immenses pour déterminer un grand courant maritime qui, sous l'influence de la rotation de la terre, doit longer les côtes, de l'ouest à l'est, et, après les débâcles, les débarrasser des glaces, soit en les chassant, soit en les fondant.

Ce n'est donc pas entre les embouchures de l'Iénisséi et de la Léna que doivent se trouver les plus grands obstacles à la circumnavigation de l'Asie.

Les mers comprises entre la Nouvelle-Zemble et la presqu'île d'Yalmal, entre la terre de Wrangel et le détroit de Behring, sont dans des conditions hydrographiques entièrement différentes. Ici, point de grands fleuves; les mers affectent des formes comparables, en plus petit, à celles de l'Atlantique nord. On peut facilement démontrer que les courants maritimes doivent se comporter ici comme dans les parages compris entre le Spitzberg et le Groenland, et entre la Nouvelle-Zemble et le Spitzberg. Je veux dire par là qu'un courant venant du sud doit chasser les glaces des parties orientales de ces mers, tandis qu'un contre-courant venant du nord les amasse dans leurs parties occidentales. De même que le courant arctique accumule des masses immenses de glaces à la côte est du Groenland et la rend presque inhabitable à des latitudes relativement basses, de même des courants analogues accumulent des glaces à la côte orientale de la Nouvelle-Zemble et à la côte orientale de la terre de Wrangel.

Les récits des indigènes, les observations que nous avons faites sur les marées, les migrations des oiseaux montrent que la terre de Wrangel ne serait pas, comme on la dessine souvent, une île plus ou moins grande, mais qu'elle doit être une terre étendue ou une partie d'un grand archipel se reliant aux archipels de l'Amérique du Nord.

C'est donc près des côtes orientales de la Nouvelle-Zemble et dans le détroit au sud de la terre de Wrangel qu'on doit s'attendre à rencontrer les plus sérieuses difficultés pour la traversée du passage nord-est.

L'expérience des dix dernières années prouve qu'on peut, chaque année, franchir en automne la mer de Kara. J'espère que les mêmes circonstances se retrouveront au détroit de Long, qui sépare du continent la terre de Wrangel; en ce cas, on pourrait chaque année, à l'aide d'un bon navire, monté par un équipage familiarisé avec la navigation des mers polaires, effectuer la traversée du passage nord-est. »

— Sur la manière de présenter la théorie du potentiel dans l'hypothèse généralement admise de la discontinuité de la matière. Note de M. J. Boussinesq.

— Hiver de 1879-1880 à Clermont et au Puy-de-Dôme. Note de M. Alluard. — Un phénomène, qui a attiré beaucoup l'attention, est la différence de température des deux stations de l'Observatoire du Puy-de-Dôme, la station de la montagne étant moins froide que la station de la plaine.

Quand la Limagne est enveloppée de nuages et que le soleil brille au Puy-de-Dôme, il est naturel qu'il fasse plus chaud en haut qu'en bas; nous en avons eu un exemple frappant en janvier, du 4 au 14, pendant une période de brouillards épais et persistant sans interruption dix jours de suite. Mais, en décembre, du 15 au 28, par un ciel pur, les températures maxima ont été constamment plus élevées au Puy-de-Dôme qu'à Clermont, et comme, à la même époque, les températures minima étaient aussi renversées, il en est résulté que, pendant quinze jours, la température moyenne de la journée était plus élevée d'environ 10 degrés à une altitude de 1100 mètres au-dessus de Clermont. Cette singularité tient à ce que, à Clermont, dans un air presque calme, la direction du vent était nord ou nord-ouest, tandis que, au Puy-de-Dôme, le vent soufflait avec force du nord-est, quelquefois du sud-est ou du sud, et d'autres fois de l'ouest (1).

Ce qui me paraît encore plus digne d'intérêt, parce qu'il ne s'agit plus d'un phénomène accidentel, mais d'un phénomène général, c'est la fréquente interversion de la température pendant la nuit dans les altitudes élevées. Elle se produit à l'Observatoire du Puy-de-Dôme, à toutes les époques de l'année, ainsi que je l'ai annoncé à l'Académie en septembre 1878. Elle est peut-être un peu plus répétée en hiver qu'en été; mais, cette année, pendant les froids rigoureux de décembre et de janvier, elle s'est accentuée davantage. Dans l'intervalle de deux mois et demi, cinquante et une nuits ont été moins froides au Puy-de-Dôme qu'à Clermont.

Les différences sont souvent considérables : on en jugera par les nombres suivants, relevés en décembre (2).

| | Clermont, Minima. | Puy-de-Dôme, Minima. | Différences. |
|---|---|---|---|
| 17 décembre | — 16°.7 | — 2°.2 | 14°.5 |
| 21 — | — 13°.7 | + 3°.2 | 16°.9 |
| 24 — | — 13°.6 | + 2°.4 | 16°.0 |
| 27 — | — 15°.7 | + 3°.1 | 18°.8 |
| 28 — | — 14°.0 | + 3°.1 | 17°.1 |

Dans quelles conditions l'interversion de la température avec l'altitude se produit-elle? Y a-t-il quelque relation entre elle et l'état de l'atmosphère? Ces questions se lient de la manière la plus intime aux lois qui règlent les grands mouvements de l'atmosphère. Leur examen m'a conduit à une solution bien inattendue, et cela grâce à l'hiver rigoureux qui a mis en évidence certaines particularités difficiles à soupçonner.

Les observations faites dans les deux stations de l'Observatoire du Puy-de-Dôme permettent d'établir cette règle générale : *Toutes les fois qu'une zone de hautes pressions couvre l'Europe centrale et surtout la France, il y a, dans nos climats, interversion de la température avec l'altitude.*

Naturellement, cette interversion se manifeste surtout pendant la nuit, parce qu'alors on est à l'abri des perturbations produites par la présence du Soleil au-dessus de l'horizon; mais elle se présente aussi pendant le jour, quoique plus rarement. On peut ajouter que les différences de température entre Clermont et le sommet du Puy-de-Dôme sont

(1) Ainsi, le 26 décembre, à 8 heures du matin, le thermomètre marquait — 15°.6, à Clermont, par un vent presque nul de nord-ouest, et + 4°.7 au sommet de la montagne, par un calme complet; mais, la veille, un vent de sud assez fort y avait régné, d'où l'explication de cette différence énorme, 20°.3.

(2) En janvier, ces différences sont moins grandes, quoique notables; elles ne s'élèvent qu'à 10°.3. En février et mars, les mêmes phénomènes se reproduisent encore.

d'autant plus fortes que les hautes pressions sont plus considérables et que l'atmosphère se trouve dans des conditions de plus grande stabilité.

Dès qu'une zone de fortes pressions s'établit sur le milieu de l'Europe et particulièrement sur la France, la comparaison de nos thermomètres nous l'apprend; aussitôt, pendant la nuit, il fait moins froid au Puy-de-Dôme qu'à Clermont. Une perturbation lointaine vient-elle à entamer cette zone, la forçant à se reculer d'un côté ou de l'autre, de suite l'interversion des températures diminue ou disparaît. »

— Sur le verglas du 21 novembre 1879. Note de M. ALLUARD. — En résumé, le 21 novembre, entre 3 heures et 10 heures du soir, nous avons eu à Clermont deux couches d'air superposées, la supérieure étant moins froide que l'inférieure. Dans la première, un nuage au-dessus de zéro se résolvait en pluie; celle-ci, en tombant, se refroidissait au-dessous de zéro, tout en conservant l'état liquide, et donnait une couche de verglas équivalente à $0^{m}.02$ d'eau recueillie au pluviomètre. Ainsi se trouve mise en évidence l'une des circonstances de la formation de la pluie à l'état de surfusion.

— Mouvements giratoires continus produits par une machine d'induction rotative. Note de MM. W. DE FONVIELLE et D. LONTIN.

— Métamorphose du puceron des galles ligneuses du peuplier noir. Note de M. J. LICHTENSTEIN.

— M. G. ENGEL adresse une réclamation de priorité, au sujet de l'emploi des terres siliceuses d'infusoires, comme véhicule du sulfure de carbone pour combattre le phylloxera. M. Engel avait pris un brevet, le 10 avril 1877, sur ce mode d'emploi; mais depuis, il l'a laissé tomber dans le domaine public, le procédé essayé dans plusieurs localités n'ayant donné que des résultats variables avec la nature des terrains.

— Études sur la chronométrie : de la compensation. Note de M. C. ROZÉ, présentée par M. Resal.

— Sur les équations algébriques dont le premier membre satisfait à une équation différentielle linéaire du second ordre. Note de M. LAGUERRE, présentée par M. Hermite.

— Sur le mesureur d'énergie. Note de M. MARCEL DEPREZ.

— Sur la chaleur spécifique et la conductibilité des corps. Note de M. MORISOT, présentée par M. Desains.

— Sur les sulfures et séléniures de chrome. Note de M. H. MOISSAN, présentée par M. Debray.

— Étude thermochimique des sulfures terreux. Note de M. P. SABATIER, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'acide oxalique cristallisé. Note de M. A. VILLIERS, présentée par M. Berthelot. — « L'acide oxalique cristallisé $C^4H^2O^8,4HO$ perd, comme on le sait, son eau de cristallisation, soit par une dessiccation à l'étuve, soit par sublimation; mais l'acide oxalique normal $C^4H^2O^8$ n'est pas connu sous la forme de cristaux définis.

J'ai réussi à l'obtenir en très-beaux cristaux, en dissolvant à chaud dans de l'acide sulfurique concentré de petites quantités d'acide oxalique ordinaire, soit 1 partie environ d'acide oxalique dans 12 parties d'acide sulfurique. La solution laisse déposer, au bout de quelques jours, quelquefois au bout de plusieurs mois, des octaèdres dont la composition répond à la formule $C^4H^2O^8$. J'ai vérifié cette composition par un titrage acidimétrique et un dosage par le permanganate de potasse.

Ces cristaux sont volumineux et possèdent une transparence remarquable. Ce sont des octaèdres droits à base rhombe, modifiés en général par la face $p$ du prisme primitif, avec un clivage parallèle à cette face. Ils présentent quelquefois aussi la face $m$. Les angles des faces $b^1$ ont été trouvés égaux à 99°.30′ pour les arêtes de la base, et à 107°.30′ et 121 degrés (calculé : 121°.32′) pour les arêtes culminantes. L'angle $pb^1$ a été trouvé égal à 49 degrés (calculé : 49°.45 ).

On sait que l'acide oxalique ordinaire (hydraté) cristallise en prismes clinorhombiques.

Ces cristaux, retirés de l'acide sulfurique où ils se sont formés et exposés à l'air, perdent immédiatement leur transparence et s'effleurissent rapidement en absorbant de l'eau. J'ai constaté qu'ils reprennent ainsi exactement 4 équivalents d'eau. Cette efflores-

cence se fait d'une façon remarquable. Un sillon se produit au début suivant chacune des arêtes de l'octaèdre, et le cristal se sépare ainsi en huit tétraèdres effleuris, avant de se déliter complétement.

L'acide oxalique $C^4H^2O^8$ est presque aussi avide d'eau que l'acide sulfurique, et ce dernier peut lui céder de l'eau à partir d'une très-faible dilution : aussi n'obtient-on que des cristaux hydratés si l'on dissout l'acide oxalique ordinaire dans de l'acide sulfurique contenant de très-petites quantités d'eau. On n'obtient encore, du moins au début, que des cristaux hydratés quand on dissout de fortes proportions d'acide oxalique ordinaire dans l'acide sulfurique concentré, et cela s'explique de même.

Ces propriétés déshydratantes de l'acide oxalique pourraient peut-être être utilisées dans certains cas. »

— Sur les acides amidés de l'acide α-oxycaproïque. Note de M. E. Duvillier, présentée par M. Wurtz. — Les deux acides décrits par l'auteur sont l'acide méthylamido-α-caproïque et l'acide éthylamido-α-caproïque, qui s'obtiennent, ce qui est difficile à comprendre, exactement de la même manière, c'est-à-dire en faisant réagir en vase clos à 100 degrés, pendant dix heures environ, de l'acide α-bromocaproïque (1 molécule) sur une solution aqueuse de méthylamine (2 molécules à 3 molécules), il se forme du bromhydrate de méthylamine et de l'acide méthylamido-α-caproïque.

Nous nous demandons maintenant comment, en « opérant exactement de la même manière, » on peut obtenir l'acide éthylamido-α-caproïque.

L'auteur décrit longuement tous les caractères physiques et chimiques de ces deux acides. »

— Rapport entre le sucre et les matières minérales et azotées dans les betteraves normales et montées à graine. Note de M. H. Pellet. — « Dès 1876, MM. Champion et Pellet ont montré que, dans la betterave totale (racine et feuille), il y avait, pour 100 kilogrammes de sucre, $14^k.30$ de matières minérales, déduction faite de l'acide carbonique, et 2 kilogrammes à $3^k.38$ d'azote.

Les matières minérales principales étant absorbées par la betterave complète d'une manière identique pour 100 kilogrammes de sucre, on peut calculer l'importance de chacune d'elles par rapport au sucre.

Ainsi 1 kilogramme d'acide phosphorique correspond à près de 100 kilogrammes de sucre.
1 kilogramme de magnésie correspond à près de 75 kilogrammes de sucre.
1 — de chaux correspond à près de 60 kilogrammes de sucre.
1 — de potasse, suivant les cas, correspond à 18 kilogrammes ou 33 kilogr. de sucre.
1 — de soude correspond à 28 kilogrammes ou 66 kilogrammes de sucre.
1 — de potasse et de soude ensemble correspond à 15 kilogrammes de sucre.
1 — d'azote, suivant les cas, correspond à 115 kilogrammes ou à 30 kilogrammes de sucre.

Sachant ce que la betterave absorbe à la terre pour 100 kilogrammes de sucre et l'ordre d'utilité des éléments minéraux et azotés, il est facile d'en déduire des formules d'engrais pour produire jusqu'à 10,000 kilogrammes de sucre à l'hectare. Nous devons dire que les formules calculées d'après nos recherches se rapprochent beaucoup de celles qui ont été indiquées il y a plus de quinze ans, par M. G. Ville, pour la betterave, formules déduites de la pratique.

En appliquant des recherches analogues aux autres végétaux, vigne, blé, etc., etc., on arriverait certainement à des améliorations considérables sous le rapport de la culture, du rendement, etc., etc.

— Sur quelques altérations des capsules surrénales. Note de M. Bochefontaine, présentée par M. Vulpian.

— Sur la reproduction simultanée de l'orthose et du quartz. Note de M. P. Hautefeuille, présentée par M. Daubrée. — « Les tungstates et les vanadates alcalins m'ayant permis de préciser les conditions dans lesquelles les reproductions des feldspaths, du quartz et de la tridymite peuvent être tentées par la voie sèche, j'ai cherché à remplacer ces sels par les phosphates, dont la présence a été signalée dans tous les granites.

Les phosphates les plus variés font cristalliser la silice. Comme avec le sel de phosphore déjà employé par G. Rose, les cristaux obtenus possèdent la densité et les formes de la tridymite.

Les phosphates de soude et de potasse minéralisent les silico-aluminates. Le silico-aluminate de potasse, en particulier, cristallise par dissolution apparente, vers 1000 degrés, sous les formes propres à l'orthose adulaire.

La reproduction simultanée du quartz et de l'orthose ne peut être réalisée avec aucun phosphate pur, parce que ce n'est qu'à une température capable de détruire le quartz que les phosphates deviennent des agents minéralisateurs pour la silice; mais l'addition d'une substance fluorée à un mélange qui fournirait à très-haute température de la tridymite et de l'orthose abaisse la température des réactions qui président à ces cristallisations et permet de préparer des cristaux de quartz associés à des cristaux feldspathiques.

Les phosphates employés concurremment avec les fluorures permettent donc de reproduire des minéraux appartenant à des espèces différentes, non-seulement séparés, mais associés entre eux comme ils le sont dans leurs gisements habituels. »

— Sur un tremblement de terre ressenti à Poitiers et dans les environs, le 22 mars 1880. Lettre de M. DE TOUCHIMBERT à M. Hervé-Mangon.

— Comité secret à quatre heures trois quarts.

**Séance du 12 avril.** — Nébuleuses découvertes et observées à l'Observatoire de Marseille. Note de M. E. STEPHAN.

— Sur l'explication de l'expérience de MM. Lontin et de Fonvielle. Note de M. JAMIN.

— Sur quelques composés des corps halogènes; par M. BERTHELOT. — Ce nouveau Mémoire a pour but de mesurer la chaleur de formation des composés que les corps halogènes forment soit entre eux, soit avec leurs sels alcalins, cette étude ayant pour objet d'éclaircir les déplacements réciproques de ces éléments.

— La peste dans les temps modernes; sa prophylaxie défectueuse ou nulle; sa limitation spontanée. Note de M. THOLOZAN, communiquée par M. Larrey. — « La pathologie historique et géographique fait voir que, le plus souvent, la peste a été limitée, malgré la nullité ou l'insuffisance des moyens sanitaires. Pour la peste, comme pour le choléra et la suette, les pandémies sont en effet l'exception, et l'on n'en a enregistré relativement qu'un très-petit nombre d'exemples. D'un autre côté, la comparaison que l'on peut faire des épidémies modernes de la Cyrénaïque et de la Mésopotamie avec celles qui les ont précédées, au commencement de ce siècle ou dans les siècles passés, mène à cette conclusion que la fin des épidémies, en 1858 et en 1874, 1875, 1876, 1877, a eu lieu à la même époque que dans les épidémies antérieures.

Démontrer que les mesures prophylactiques dirigées de notre temps en Orient contre la peste ont été toutes inefficaces et n'ont pu d'aucune manière influencer la marche du fléau, c'est, j'en ai l'espérance, rendre un service considérable à la science sanitaire, en l'éclairant sur la vraie portée de ses moyens et en lui donnant ainsi l'occasion de reviser ses procédés, de porter remède aux défectuosités de son système et de chercher des moyens d'action plus pratiques, plus humanitaires et plus sérieux. »

— L'Académie procède à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1879.

— Désinfection des véhicules ayant servi à transporter des plantes phylloxérées par l'acide sulfureux anhydre. Note de M. V. FATIO. — Le meilleur procédé pour détruire le phylloxera et qu'il n'en reste pas trace sur les véhicules, ce qui est très-important pour ne pas transporter le fléau là où il n'existe pas, est l'acide sulfureux anhydre.

On sait que le litre d'acide sulfureux anhydre pèse 1k.450 à peu près et que, dans une température moyenne de + 6, 1 litre de cet acide à l'état liquide correspond à 612 litres de gaz environ.

Dans la séance du 22 mars dernier, M. Boutigny appelait l'attention de l'Académie sur la résistance des insectes aux agents chimiques. D'après les observations de l'auteur, des charançons, introduits avec des semences de coriandre dans des flacons contenant des

cylindres de pierre infernale, ont pu y vivre et s'y multiplier. Des mouches, immergées dans une solution de soude caustique, et laissées à la surface pendant un jour, n'ont paru en éprouver aucun effet funeste.

On se rappelle que, de son côté, M. Blanchard disait, dans la séance du 8 mars, que le test des insectes résistait aux substances les plus corrosives; qu'il sécrète une matière grasse qui le préserve des contacts dangereux et qu'il peut séjourner des mois entiers dans des milieux délétères, etc. (1).

Or, voici M. V. Fatio qui nous apprend que l'acide sulfureux anhydre a une action terrible sur ces insectes et qu'ils succombent tous à une mort instantanée par l'action de ce gaz. Rappelons maintenant que MM. Raoul Pictet et Comp. ont pris un brevet, le 18 janvier 1878, sous le n° 122159, pour la destruction du phylloxera par l'acide sulfureux anhydre et que, dans la même année, 24 mai, M. Denis en a pris un de son côté sous le n° 124469, brevet consistant en un procédé pour le produire sous un appareil métallique, lequel, étant concentré sous un cep de vigne, en détruit tous les parasites (2).

On voit par les citations que nous avons faites que l'acide sulfureux est un toxique véritable et qu'il y a lieu à en étudier l'application.

— M. F. Leclerc demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 8 mars 1880 et inscrit sous le n° 3392.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel, contient une Note intitulée : *Destruction du phylloxera par le vaccinage de la vigne.*

Nous ne savons pas si le procédé de M. Leclerc est bon; mais le moyen qu'il emploie pour attirer l'attention de l'Académie, afin que son nom ne passe pas inaperçu, nous paraît assez ingénieux.

— Sur les fonctions cyclotomiques. Note de M. E. Lucas.

— Réponse à une Note de M. J. Boussinesq; par M. Bresse.

— Études sur la chronométrie : De la compensation. Note de M. C. Rozé, présentée par M. Résal.

— Sur un nouvel indicateur dynamométrique. Note de MM. Deprez.

— Sur la déformation des tubes de verre sous de fortes pressions. Note de M. E.-H. Amagat. — Une pression exercée jusqu'à 400 atmosphères environ n'a fait subir aux tubes de verre employés aucun allongement appréciable.

Il n'est pas à craindre que les manomètres subissent de déformation à la longue, sous l'influence de pressions prolongées, car des manomètres employés depuis plus d'un an donnent aujourd'hui au jaugeage les mêmes chiffres que lorsqu'ils ont été jaugés pour la première fois.

— Sur quelques expériences nouvelles d'attractions magnétiques. Note de M. Ader, présentée par M. du Moncel.

— Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques. Mémoire de M. F. Raoult. — « Si l'on expose un mélange d'alcool et d'eau à des températures de plus en plus basses, il se concrète de plus en plus, mais il ne se solidifie jamais complétement. La partie qui se congèle est formée de paillettes de glace pure, souvent très-minces, qui retiennent par capillarité une portion plus ou moins considérable du liquide alcoolique restant. On peut enlever cette partie liquide et débarrasser ainsi la glace de toute trace d'alcool par des moyens purement mécaniques, comme M. Melsens s'en est assuré (1) et comme je l'ai reconnu moi-même.

Les mélanges d'alcool et d'eau commencent à se congeler à des températures d'autant plus basses que la proportion d'alcool y est plus forte. C'est ce que l'on voit par le tableau suivant :

---

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXVI et LXXVII.
(2) Voir numéro d'avril, p. 439.
(3) Voir *Moniteur scientifique*, liste des brevets pour 1878, numéro d'octobre 1879.

| Point où commence la congélation. | Poids d'alcool mêlé à 100 grammes d'eau. | Titre alcoolique centésimal du mélange. |
|---|---|---|
| o | gr. | vol. |
| 0.0 | 0.00 | 0.0 |
| — 0.5 | 1.32 | 1.6 |
| — 1.0 | 2.65 | 3.2 |
| — 1.5 | 3.97 | 4.8 |
| — 2.0 | 5.50 | 6.3 |
| — 2.5 | 6.62 | 7.8 |
| — 3.0 | 7.95 | 9.2 |
| — 3.5 | 9.27 | 10.6 |
| — 4.0 | 10.60 | 11.8 |
| — 4.5 | 11.90 | 13.1 |
| — 5.0 | 13.00 | 14.2 |
| — 6.0 | 15.30 | 16.4 |
| — 7.0 | 17.80 | 18.7 |
| — 8.0 | 19.80 | 20.4 |
| — 9.0 | 21.90 | 21.9 |
| — 10.0 | 23.60 | 23.3 |
| — 12.0 | 27.60 | 26.4 |
| — 14.0 | 31.30 | 29.1 |
| — 16.0 | 35.10 | 31.3 |
| — 18.0 | 39.00 | 33.8 |
| — 20.0 | 42.80 | 36.1 |
| — 22.0 | 46.60 | 38.3 |
| — 24.0 | 50.60 | 40.0 |
| — 26.0 | 54.80 | 41.6 |
| — 28.0 | 59.20 | 43.7 |
| — 30.0 | 64.60 | 46.2 |
| — 32.0 | 70.00 | 47.9 |

Au moyen de ces données, on pourrait juger du titre d'un mélange d'alcool et d'eau d'après sa température de congélation.

Ce tableau donne lieu à plusieurs remarques, dont deux sont particulièrement importantes :

1° Pour les dissolutions qui renferment de 0 gramme à 10 grammes d'alcool pour 100 grammes d'eau, le retard du point de congélation qui résulte de l'addition de 1 gramme d'alcool est constant et égal à 0°.377. De plus, l'abaissement au-dessous de 0 degré du point de congélation est proportionnel au poids total d'alcool dissous dans un poids d'eau constant. L'alcool agit donc ici à la manière des sels anhydres, et il faut en conclure qu'il existe dans ces mélanges à l'état anhydre et non à l'état d'hydrate.

2° Pour les dissolutions qui renferment de 24 grammes à 51 grammes d'alcool mêlés à 100 grammes d'eau, le retard du point de congélation dû à l'addition de chaque gramme d'alcool est constant et égal à 0°.528. Quant à l'abaissement total au-dessous de 0 degré, il n'est plus proportionnel au poids total de l'alcool. Cette circonstance indique que le corps dissous, au lieu d'être de l'alcool anhydre, est un hydrate d'alcool, du moins aux températures comprises entre — 10 degrés et — 24 degrés. En appliquant aux données expérimentales les méthodes de calcul indiquées par Rüdorff, on trouve que cet hydrate renferme exactement 2 équivalents d'eau et correspond à la formule $C^4H^6O^2 + 2HO$.

Le tableau suivant donne les points de congélation de diverses liqueurs fermentées, rapprochés de ceux de simples mélanges d'alcool et d'eau de même titre :

| Nature du liquide. | Titre alcoolique centésimal du liquide. | Point de congélation du liquide. | Point de congélation d'un mélange d'alcool et d'eau de même titre. |
|---|---|---|---|
| Cidre | 4.8 | — 2°.0 | — 1°.5 |
| Bière | 6.3 | — 2°.8 | — 2°.0 |
| Vin rouge ordinaire | 6.8 | — 2°.7 | — 2°.2 |
| Vin blanc ordinaire | 7.0 | — 3°.0 | — 2°.3 |
| Beaujolais | 10.3 | — 4°.4 | — 3°.4 |
| Bordeaux rouge | 11.8 | — 5°.2 | — 4°.0 |
| Bourgogne rouge | 13.1 | — 5°.7 | — 4°.5 |
| Roussillon rouge | 15.2 | — 6°.9 | — 5°.5 |
| Marsala | 20.7 | — 10°.1 | — 8°.1 |

Les liqueurs fermentées se congèlent donc toujours à une température un peu plus basse que les mélanges d'alcool et d'eau de même titre. La différence est d'autant plus grande que la proportion d'alcool est plus forte; elle est, à peu près, de $^1/_{10}$ de degré centigrade par degré centésimal d'alcool.

La partie qui se congèle dans ces mélanges étant formée d'eau pure, celle qui reste liquide est plus riche en alcool que la liqueur primitive. Le point de congélation s'abaisse donc à mesure que la congélation fait des progrès, et de telle sorte qu'il correspond à chaque instant à la richesse en alcool de la partie liquide, comme l'indiquent les tableaux précédents. On peut donc enlever de l'eau aux vins sous forme de glace et amener la partie non congelée à un degré de concentration plus ou moins grand, que les données qui précèdent font connaître d'avance, en l'abaissant plus ou moins au-dessous du point de congélation primitif. »

— Sur deux nouveaux silicotitanates de soude. Note de M. P. Hautefeuille, présentée par M. Daubrée. — « Je décrirai dans cette Note les cristaux obtenus en faisant réagir au rouge sombre 2 équivalents de silice sur un tungstate de soude qu'on a maintenu préalablement au rouge vif avec les éléments de 1 équivalent de titanate de soude. Ces cristaux appartiennent à deux espèces de composition différente : le silicotitanate $4SiO^2, 5TiO^2, 2Na$ et le silicotitanate $3SiO^2, 2TiO^2, NaO$.

Les deux silicotitanates de soude se distinguent facilement par l'absence de toute coloration du rutile, formé par voie la sèche, toujours jaune verdâtre, quand il n'est pas violet ou bleu.

Les cristaux de ces espèces, chauffés sur une lame de platine dans le dard oxydant du chalumeau, fondent immédiatement en fournissant une goutte vitreuse, limpide et incolore. Ce caractère est important pour les distinguer des silicates naturels, avec lesquels on pourrait les confondre. Le verre obtenu dans la fusion de ces silicotitanates, s'il est refroidi très-lentement, abandonne des cristaux aciculaires verts qui donnent à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Acide titanique | 98.75 |
| Soude | 0.54 |
| Silice (par différence) | 0.71 |
| | 100.00 |

Les cristaux formés dans ce verre appartiennent donc à l'espèce rutile.

Les silicotitanates cristallisés, chauffés au-dessous de la température de leur fusion, sont très-stables; mais, une fois qu'ils ont été fondus, ils se dévitrifient avec une remarquable rapidité. La dévitrification les transforme en une aventurine de rutile aciculaire qui se détruit lorsqu'on la porte au rouge vif; le silicate alcalin attaque en effet, à cette température, l'acide titanique cristallisé, en reproduisant un verre limpide susceptible de dévitrifier de nouveau à une température convenable.

La cristallisation de l'acide titanique aux dépens de ces composés vitrifiés rappelle les belles expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy; les réactions qui la déterminent sont identiques à celles qui font cristalliser les silicotitanates dans le tungstate de soude en fusion.

La comparaison des conditions qui président à ces cristallisations variées me paraît de nature à établir un lien entre les procédés de ces expérimentateurs et ceux que j'ai fait connaître dans mes publications sur la reproduction du quartz et sur celle des feldspaths. »

— Sur l'essai des pyrites par la méthode gravivolumétrique. Note de M. A. Houzeau. — « On attaque dans un creuset de platine 1 gramme de pyrite pulvérisée par un mélange composé de 4 grammes de nitrate de potasse pur et de 3 grammes de carbonate de soude également pur. La masse saline est reprise par l'eau chaude, et l'on sépare, à l'aide de la filtration, le peroxyde de fer du sulfate alcalin. Les eaux de lavage du filtre sont ajoutées à la liqueur et, après refroidissement de celle-ci, on complète exactement avec de l'eau distillée le volume d'un demi-litre.

On prélève alors un volume de 10 centimètres cubes, qu'on acidule avec quelques gouttes d'acide acétique pur, et l'on y dose alors rapidement l'acide sulfurique, comme nous l'avons indiqué pour les eaux séléniteuses, en faisant usage d'une solution titrée de chlorure de baryum, utilisée par l'intermédiaire du *gravivolumètre* en remplacement des burettes ordinaires, dont l'emploi, dans ce genre de dosage, ne fournit que des résultats erronés. Dans la *gravivolumétrie,* c'est le *poids* de la solution titrée mise en expérience qui fait connaître la quantité du réactif utilisé. Or, chaque goutte de la liqueur barytique débitée par le gravivolumètre pèse exactement 0gr.050 à la température de 15 degrés.

Voici des résultats obtenus :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Soufre contenu dans 100 parties de pyrite....... | 45.6 | 45.3 | 45.5 |

Cependant, si l'on compare ces résultats avec ceux que fournit la méthode longue, mais généralement employée, qui consiste à attaquer la pyrite par de l'acide azotique fumant ou de l'eau régale, puis à peser le sulfate de baryte obtenu par une addition convenable de chlorure de baryum, on trouve une assez grande quantité différence, qui s'élève parfois à plusieurs centièmes de soufre.

Voici, en effet, les résultats obtenus sur la même pyrite par l'attaque nitrique, le sulfate de baryte obtenu ayant été pesé :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Soufre contenu dans 100 parties de pyrite....... | 47.1 | 46.7 | 47.0 |

Laquelle des deux méthodes fournit des résultats exacts?

Pour résoudre la question, nous avons eu recours à deux séries d'expériences qui sont relatées dans mon Mémoire. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

..... Ainsi, le sulfate obtenu à la suite du traitement de la pyrite par l'acide nitrique ou l'eau régale n'est pas pur; entre autres impuretés, il renferme du fer, — ce sulfate de baryte purifié convenablement donne en effet le même nombre trouvé plus haut, soit dans deux essais 45.7 et 45.4.

En résumé, tandis que par la méthode des pesées, il faut plusieurs jours pour doser exactement le soufre contenu dans une pyrite, on arrive très-rapidement au même résultat par la méthode gravivolumétrique, puisque, de même que pour l'analyse des eaux séléniteuses, il est possible d'accomplir par cette nouvelle méthode deux dosages de sulfates en moins de trente minutes une fois que la solution pyriteuse est effectuée.

En terminant, je signale à l'Académie le concours que m'a prêté dans ces recherches M. Rivage, préparateur à l'École des sciences de Rouen.

— Sur la formation du nitrate de tétraméthylammonium; par MM. E. Duvillier et A. Buisine. — Suncadella a indiqué, pour préparer la méthylamine, de faire réagir en vase, clos à 100 degrés, sur le nitrate de méthyle, une solution alcoolique d'ammoniaque.

« Nous remplaçons dans cette préparation la solution alcoolique d'ammoniaque par une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois. On évite ainsi l'action de l'alcool ordinaire sur l'azotate de méthyle, qui pourrait, dans les conditions où nous opérons, donner naissance à une petite quantité d'azotate d'éthyle et par suite à de l'éthylamine.

Dans ces conditions, en prenant 1 molécule d'azotate de méthyle pour 1 molécule d'ammoniaque, il se forme surtout de la monométhylamine, une petite quantité de diméthylamine et seulement une trace de triméthylamine. Nous avons constaté qu'il se formait, en outre, une petite quantité de nitrate de tétraméthylammonium.

En faisant réagir le nitrate de méthyle (1 molécule) sur la monométhylamine (1 molécule) en solution dans l'esprit de bois, dans le but de préparer de la diméthylamine, nous avons constaté qu'il restait la moitié environ de la monométhylamine non transformée, qu'il ne s'était formé qu'une petite quantité de diméthylamine et de triméthylamine, et que le produit principal de la réaction était du nitrate de tétraméthylammonium.

En faisant de même réagir le nitrate de méthyle sur de la diméthylamine, nous avons

constaté qu'il ne se formait que peu de triméthylamine et que le produit principal de la réaction était encore du nitrate de tétraméthylammonium.

Nous sommes parvenus à isoler le nitrate de tétraméthylammonium qui se forme dans ces réactions, en opérant de la manière suivante.

Après avoir chassé des produits de la réaction les bases volatiles, par une ébullition en présence d'un excès de potasse, on neutralise exactement le résidu par l'acide sulfurique et on concentre. Par refroidissement, le salpêtre et le sulfate de potasse se déposent. On les sépare, on concentre fortement l'eau mère et on la traite par deux fois son volume d'alcool ordinaire bouillant; le nitrate et le sulfate de potasse, insolubles dans ces conditions, se précipitent. On filtre, on concentre fortement la liqueur alcoolique, puis on reprend le produit par son volume d'alcool absolu bouillant, qui laisse insolubles les dernières traces de sulfate de potasse. Par refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer de grandes lamelles traversant toute la liqueur. Ces lamelles sont purifiées par une cristallisation dans l'alcool ordinaire. Elles ne renferment pas d'eau de cristallisation; elles brûlent sans laisser de résidu, avec une flamme jaunâtre, caractéristique des produits nitrés; elles peuvent être séchées à l'étuve à 130 degrés sans s'altérer. Enfin la potasse bouillante est sans action sur elles. Soumises à l'analyse, elles fournissent des nombres qui correspondent à la composition du nitrate de tétraméthylammonium.

En outre, en traitant une solution aqueuse concentrée de ce sel par du chlorure de platine en excès, après addition d'acide chlorhydrique, il se forme immédiatement un précipité jaune cristallin peu soluble dans l'eau. Celui-ci est séparé, lavé avec un peu d'eau et redissous dans l'eau bouillante. Par refroidissement lent, il se dépose de beaux cristaux d'un rouge orangé, en octaèdres réguliers, en tout semblables au chloroplatinate de tétraméthylammonium décrit par Hoffmann. Soumis à l'analyse, ils répondent à la composition de ce sel.

Le nitrate de tétraméthylammonium, que nous avons obtenu, est un sel non déliquescent, excessivement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool (1 partie de ce sel se dissout à 11 degrés dans $30^{\text{parties}}.5$ d'alcool à 94 pour 100). Il est plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose, par refroidissement, en grandes lamelles, traversant tout le vase.

On voit, d'après ce qui précède, que le nitrate de méthyle ne peut fournir avantageusement que la monométhylamine et le nitrate de tétraméthylammonium; quant à la diméthylamine et à la triméthylamine, on ne peut les obtenir par ce procédé qu'en petites quantités.

— Sur les alcaloïdes naturels et mydriatiques de la Belladone, du Datura, de la Jusquiame et de la Duboisia. Note de M. A. Ladenburg, présentée par M. Friedel. — « On peut extraire de la belladone au moins deux alcaloïdes; l'un est celui connu sous le nom d'*atropine*, qui a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Meyn, et pour lequel Liebig a établi la formule exacte $C^{17}H^{23}AzO^{3}$. Il forme de beaux prismes, fondant de 113°.5 à 114 degrés, et est caractérisé surtout par un sel d'or fondant de 135 à 137 degrés, qui ne possède aucun éclat, et que M. de Planta a eu entre les mains à l'état de pureté.

MM. Kraut et Lossen ont trouvé, presque simultanément, que l'atropine peut être dédoublée en *tropine* $C^{8}H^{15}AzO$ et *acide tropique* $C^{9}H^{10}O^{3}$, et j'ai réussi l'année dernière à reconstituer la base au moyen de ces deux constituants.

Outre l'atropine, la belladone renferme aussi de l'*hyosciamine,* dont les propriétés seront indiquées plus bas. Mais ce deuxième alcaloïde n'y est contenu qu'en petite quantité, de telle sorte qu'il est difficile de l'isoler. Il est connu dans le commerce sous le nom d'*atropine légère,* à cause de son faible poids spécifique.

Le *Datura stramonium* renferme principalement ce dernier alcaloïde, l'hyosciamine. Une comparaison attentive, dont je ne puis donner ici le détail, et que j'ai faite en collaboration avec l'un de mes élèves, M. G. Meyer, a démontré l'identité de la *daturine* avec l'*hyosciamine.*

Outre l'hyosciamine, le *Datura* paraît renfermer aussi de l'atropine, quoique je ne sois

pas encore parvenu à en extraire cet alcaloïde dans un état complet de pureté. On peut, du reste, trouver dans le commerce de l'atropine impure, provenant du *Datura*, sous le nom de *daturine lourde*. Celle-ci fond vers 113 degrés et fournit un sel d'or fondant de 135 à 148 degrés, qui est à la vérité encore brillant, et dont j'ai pu extraire le sel d'or de l'hyosciamine. Si donc l'existence de l'atropine dans le *Datura* n'est pas absolument démontrée, les faits tendent pourtant à la faire admettre. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut se procurer chez Trommsdorff, d'Erfurt, sous le nom de *daturine*, un alcaloïde qui n'est autre chose que de l'atropine pure. Les observations de M. E. Schmidt (1) parlent aussi en faveur de la présence de l'atropine dans le *Datura stramonium*.

La jusquiame renferme aussi deux alcaloïdes, qui tous deux, étaient à peu près inconnus au point de vue chimique jusque dans ces derniers temps.

J'ai étudié avec soin l'un deux, que j'appelle *hyosciamine*. A l'état de pureté, il forme de petites aiguilles fondant à 108°.5. Il se sépare néanmoins parfois de ses solutions sous la forme d'une gelée qui ne cristallise que peu à peu. Ses réactions le rapprochent beaucoup de l'atropine, avec laquelle il est isomérique; il s'en distingue surtout parce qu'il fournit un sel d'or fondant à 159 degrés et présentant un vif éclat. La baryte transforme facilement l'hyosciamine en tropine $C^8H^{15}AzO$ et acide tropique $C^9H^{10}O^3$, et j'ai pu démontrer complétement l'identité de ces produits de dédoublement avec ceux provenant de l'atropine. Ce qui est décisif, entre autres, c'est la formation artificielle de l'atropine, qui réussit facilement lorsqu'on fait chauffer longtemps le mélange de ces produits au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'hyosciamine agit sur la pupille en général comme l'atropine; il doit pourtant exister des différences d'action: on ne comprendrait pas sans cela l'emploi de la duboisine alcaloïde dont il sera question plus bas.

Le deuxième alcaloïde contenu dans la jusquiame est décidément différent de l'atropine et se caractérise surtout à l'aide du sel d'or qui se dépose en cristaux brillants fondant à 200 degrés. Je ne puis encore rien dire des propriétés et de la composition de cette base.

Je n'ai pu extraire jusqu'ici de la *Duboisia myoporoides* qu'un seul alcaloïde, dont j'ai réussi à démontrer l'identité avec l'hyosciamine. Il est donc probable que l'hyosciamine ou daturine légère du commerce pourra rendre les mêmes services que la duboisine dans le traitement des yeux. »

— De l'existence de l'ammoniaque dans les végétaux; par M. H. Pellet. — Depuis un grand nombre d'années, il a été publié par divers savants des analyses plus ou moins complètes des végétaux, dans lesquelles nous n'avons pas vu figurer l'*ammoniaque*. Cependant, pour la betterave, la question a été discutée, et il est reconnu aujourd'hui que cette racine en renferme de petites quantités. Les doses indiquées pour 100 grammes de matière normale correspondent à 0.015 en moyenne d'ammoniaque, suivant les analyses de l'auteur sur les feuilles, les racines et les graines.

L'auteur a également analysé le blé et y a trouvé 0gr.16 pour 100 de matière normale.

On conçoit toute l'importance de l'existence régulière de l'ammoniaque dans les végétaux, ce qui permet, en effet, de penser que la magnésie, l'acide phosphorique y pénètrent sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, très-soluble dans tous les liquides acides extraits de végétaux.

— De quelques faits relatifs à la digestion gastrique des poissons. Note de MM. Ch. Richet et Mourrut, présentée par M. Vulpian.

— Analyses de chlorophylle. Note de M. Rogalski :

« J'ai donné dans ma dissertation inaugurale, intitulée *Rôle de la chlorophylle dans l'assimilation*, datée du 30 juin 1879 et acceptée par la Faculté philosophique de l'Université jagellane de Cracovie, des analyses élémentaires de chlorophylle végétale.

Voici quels ont été mes résultats :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880.

| | | Première analyse. | | Deuxième analyse. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1° Substitution organique. | C............... | 73.199820 | pour 100. | 72.830264 | pour 100. |
| | H............... | 10.5 | — | 10.254978 | — |
| | N............... | 4.14 | — | 4.14 | — |
| | O............... | x | — | » | — |
| 2° Cendres (Ca)............ | | 1.674 | — | 1.639 | — |

*Résultats de l'analyse de M. Gautier.*

| | | |
|---|---|---|
| C.................................... | 73.97 | pour 100. |
| H.................................... | 9.80 | — |
| N.................................... | 4.15 | — |
| Cendre (phosphates).................. | 1.75 | — |
| O.................................... | 10.33 | — |

Si l'on considère que toutes les analyses de chlorophylle faites jusqu'alors se contredisaient complétement, la ressemblance n'en devient que plus frappante.

Les résultats analytiques que j'ai obtenus sont tant soit peu antérieurs à ceux qui furent publiés par le professeur Hoppe-Seyler et par M. Arm. Gautier; d'autre part, l'analogie des résultats paraît indiquer l'individualité du corps analysé.

Quant à la méthode qui m'a permis d'obtenir la chlorophylle chimiquement pure, je me bornerai à indiquer que j'ai eu recours, comme M. Gautier, à la méthode de Frémi, basée sur l'emploi de l'alcool convenablement dilué. La qualité de la chlorophylle que j'ai obtenue ne diffère point de celles que décrit M. Gautier, quoique je n'aie pas d'observations précises sur la figure cristalline de la chlorophylle.

La chlorophylle que j'ai soumise à l'analyse provenait du *Lolium perenne*; les résultats obtenus détruiront probablement les doutes de M. Arm. Gautier au sujet des différences entre les chlorophylles des monocotylédones. »

— De la formation de la coquille dans les Helix; par MM. Longe et E. Mer.

— Comité secret à quatre heures un quart.

**Séance du 19 avril.** — Du problème inverse du mouvement d'un point matériel sur une surface de révolution; par M. H. Resal.

— Sur les déplacements réciproques des éléments halogènes; par M. Berthelot. — « Abordons aujourd'hui la question des déplacements réciproques entre les éléments halogènes. On sait comment le chlore déplace l'iode et le brome; comment le brome déplace l'iode dans les combinaisons métalliques : tous ces déplacements sont conformes à la théorie thermique. En effet, les corps halogènes étant supposés gazeux, et les composés purs et solides :

$$K + Cl = KCl, \text{ dégage} \ldots\ldots + 105.0$$
$$K + Br = KBr, \text{ dégage} \ldots\ldots + 100.4$$
$$K + I = KI, \text{ dégage} \ldots\ldots + 85.4$$

Les déplacements inverses ne sauraient être exécutables dans les mêmes conditions. Cependant, ils pourraient le devenir dans des conditions spéciales : soit à cause de la dissociation des composés primitifs; soit même dans les conditions où ces composés sont stables, par suite de la formation des composés secondaires, tels que le chlorure et le bromure d'iode, et les composés formés en proportions multiples, par exemple, le triiodure ou le tribromure de potassium, ou bien encore les deux chlorures de fer, les deux chlorures de mercure, de cuivre, etc. Ajoutons, d'ailleurs, que, dans les cas où les composés formés par les corps halogènes sont dissociés, on conçoit la possibilité de transformations complètes, suivant deux sens opposés, toutes les fois que les produits sont éliminables. »

Suivent les expériences de l'auteur et la conclusion qu'il donne de ses observations :

« Je conclus de ces observations que :

1° La substitution inverse du brome au chlore et de l'iode au brome serait possible

*a priori*, dans tels cas où la chaleur degagée par la formation des composés secondaires surpasserait la chaleur absorbée par la substitution directe; elle aurait lieu alors suivant des rapports réglés par le degré de dissociation des composés secondaires.

2° Cette substitution deviendrait également possible, si l'on élevait la température jusqu'au degré où les chlorures, bromures, iodures métalliques sont dissociés, parce qu'alors l'élément halogène mis en opposition agirait en réalité sur une portion du métal libre : l'élément antagoniste, étant supposé entraîné à mesure, ne serait plus présent au moment du refroidissement, pour reproduire sa combinaison primitive.

3° Cette substitution n'a pas lieu en fait : ni entre le chlorure de potassium et le brome, ni entre le bromure de potassium et l'iode, chauffés vers 400 degrés; du moins lorsqu'on évite les influences accessoires de l'air, de l'humidité, et des matériaux du verre. »

— Sur la stabilité de l'eau oxygénée; par M. Berthelot. — On sait que l'eau oxygénée se décompose d'elle-même, avec formation d'eau et d'oxygène; décomposition spontanée qui s'explique parce que l'eau oxygénée dégage de la chaleur en se décomposant :

$$HO^2 \text{ étendue} = HO + O, \text{ dégage } + 10.8;$$

c'est-à-dire que sa décomposition n'exige point le concours d'une énergie étrangère.

L'auteur a étudié successivement la marche de cette décomposition par rapport au temps et aussi à sa dilution plus ou moins grande dans l'eau. La vitesse de sa transformation varie aussi d'une façon extraordinaire, avec la présence des substances étrangères contenues dans la liqueur.

La stabilité de l'eau oxygénée ne dépend pas de son titre acide, mais de l'absence de toute trace de base ou d'alcali libre.

La température accélère la décomposition de l'eau oxygénée; cette accélération est d'autant moindre que la liqueur est plus diluée.

— Sur les terres de la samarskite. Note de M. C. Marignac. — « J'ai entrepris depuis deux ans une série de recherches sur les terres de la samarskite d'Amérique. Je me suis astreint à suivre une marche tout à fait systématique, qui sera très-longue, mais à l'aide de laquelle j'espère, si je puis la continuer jusqu'à son terme, reconnaître la présence de toutes les bases de ce groupe qui entrent, pour une proportion un peu notable, dans la composition de ce minéral. »

On ne peut que désirer que M. Marignac dise enfin la dernier mot sur tous les métaux annoncés par les divers chimistes qui se sont succédé dans ces pénibles recherches.

— Sur le canal interocéanique de Panama. Note de M. de Lesseps. — « Il est résulté des études sur le terrain faites par les ingénieurs de la Commission internationale, avec le concours de praticiens sondeurs et niveleurs, que l'exécution du percement de l'isthme ne présentera aucune difficulté.

La longueur du canal d'un océan à l'autre n'aura que 73 kilomètres, tandis que le canal de Suez en a 162. On entrera du côté de l'Atlantique par l'embouchure du rio Chagres, qui sera asséché à partir du village de Cruces, où il débouche des montagnes, n'ayant jusqu'à la mer qu'une pente de 14 mètres. Dans le voisinage de Cruces, un barrage de 46 mètres de hauteur sera pratiqué entre deux montagnes qui resserrent le lit du Chagres. Ce barrage permettra d'emmagasiner 1 milliard de mètres cubes d'eau dans une large vallée entourée d'un cercle montagneux. Des rigoles d'irrigation et d'alimentation apporteront l'eau aux deux villes de Panama et de Colon, qui en sont à peu près dépourvues.

Sur le versant de l'Atlantique, le canal maritime empruntera donc en grande partie le lit du Chagres, où l'on a fait des sondages de 13 mètres au-dessous du niveau de la mer, ne rencontrant que des terrains meubles, faciles à enlever à la drague.

Au dela de Cruces, le canal maritime rencontre le pic de la Culebra, à traverser par une tranchée de 5 kilomètres. Les pierres des excavations serviront à constituer la montagne artificielle qui formera le barrage de Cruces.

Ce passage franchi, le canal empruntera le lit du rio Grande et aura une magnifique sortie dans la baie de Panama.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1880.

— Observations sur les mégapodes. Mémoire de M. E. Oustalet.

— Théorie des phénomènes capillaires (5e Mémoire); par M. E. Roger.

— Sur le gyroscope électromagnétique. Note de M. W. de Fonvielle. — Réponse à l'explication qu'a donnée M. Jamin dans la dernière séance.

— M. M. Deprez prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de mécanique.

— Découverte d'une comète; par M. Schaberle, de la *Smithsonian Institution.*

— Observations de ladite comète faites à l'Observatoire de Paris; par MM. Henry et Bigourdan.

— Sur le traitement de l'éléphantiasis des Arabes par l'emploi simultané des courants continus et des courants intermittents. Note de MM. Moncorco et Da Sylva Aranjo, présentée par M. Gosselin. — « L'éléphantiasis des Arabes ou éléphantiacie, cette maladie qui consiste en une hyperthrophie du derme et du tissu conjonctif sous-cutané, avec infiltration séreuse permanente dans les mailles de ce dernier, et que, d'après les recherches récentes, nous attribuons à une maladie du système lymphatique, est fréquente au Brésil.

On s'en tient habituellement au traitement palliatif par la compression ; mais ce traitement n'empêche pas les sujets de marcher difficilement et d'être condamnés à un état d'infirmité déplorable. Nous n'avons pas vu réussir les procédés chirurgicaux conseillés dans ces derniers temps en Amérique, et notamment la ligature de l'artère principale du membre.

L'un de nous, M. Moncorvo, a d'abord eu l'idée d'essayer l'électricité en se servant seulement des courants induits, et il a remarqué sur plusieurs personnes une diminution très-remarquable de la jambe et de la cuisse ; mais il n'est pas arrivé à une guérison complète. C'est alors que nous eûmes l'idée, après avoir échangé nos impressions sur l'insuffisance des traitements employés jusqu'à présent, de combiner l'emploi des courants induits et des courants continus. En étudiant les effets obtenus, nous avons constaté que les courants continus avaient pour effet de ramollir et, jusqu'à un certain point, de liquéfier les tissus indurés, et que les courants intermittents provoquaient la résorption des tissus ainsi préparés par les premiers courants.

Nos débuts dans cette nouvelle voie ayant été heureux, nous avons traité ultérieurement un certain nombre de malades qui ont été guéris et ont été débarrassés de leur infirmité. »

M. Gosselin, en présentant cette Note à l'Académie, croit devoir faire observer que, dans leur travail un peu concis, les auteurs ont eu le tort de ne pas dire comment ils distribuaient l'emploi des électricités, s'ils faisaient l'application simultanée des deux courants sur le membre malade, ou s'ils les employaient consécutivement le même jour ou à des jours différents. Il est regrettable aussi que les auteurs n'aient pas dit combien de temps il fallait pour arriver à la guérison, ni si les malades ont été suivis assez longtemps pour qu'on soit sûr qu'il n'y ait pas eu de récidive. M. Gosselin se propose de demander des éclaircissements sur ces points à MM. Moncorvo et da Sylva Aranjo.

— Sur le carbonate d'ammoniaque; par M. J. Mauméné. — « D'après M. H. Deville, la composition de ce sel, quoique assez variable, peut être représentée par :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 44.6 |
| Ammoniaque | 22.65 |
| Eau | 33.05 |

La formule adoptée, d'après cette analyse, est $(CO^2)^3 (H^3Az)^2 (HO)^5$.

J'ai eu récemment l'occasion d'observer un fait qui peut intéresser les chimistes.

Deux échantillons de carbonate apportés dans le laboratoire ont présenté, l'un une odeur extrêmement vive, l'odeur bien connue, et sa dissolution, saturée au bout de huit jours, a atteint 14 degrés densimétriques (D = 1140). Le deuxième échantillon n'offrait

pas, à beaucoup près, l'odeur vive du premier, et sa dissolution, saturée aussi pendant huit jours, n'a pas marqué plus de 6 degrés (D = 1060).

Des différences aussi grandes ne pouvaient venir d'une différence de composition, ce que l'analyse m'a du reste confirmé.

Les deux échantillons m'ont en effet donné, à peu de chose près, les mêmes nombres et pareils à ceux de M. Deville,

Voici donc deux échantillons, à bien peu près identiques, dont les propriétés sont assez différentes pour établir, à n'en pas douter, une très-différente structure moléculaire.

— Sur les positions des principales planètes. Note de M. P.-E. Chase.

— Remarques sur la formule de quadrature de Gauss. Note de M. Radau, présentée par M. Tisserand.

— Synchronisme électrique de deux mouvements quelconques. Note de M. M. Deprez.

— Mesure des forces électromotrices thermo-électriques au contact d'un métal et d'un liquide. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur une pompe automatique à mercure. Note de M. G. Couttolenc.

— Sur les tropéines, alcaloïdes mydriatiques artificiels. Note de M. A. Ladenburg, présentée par M. Friedel. — « Ayant réussi à régénérer l'*atropine* par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur un mélange de *tropine* et d'*acide tropique*, je devais être naturellement conduit à étudier l'action d'autres acides organiques sur la tropine dans les mêmes conditions. J'ai pu, très-peu après les premiers essais que j'ai tentés dans cette direction, émettre, dans une Communication insérée aux *Monatsberichte* de l'Académie de Berlin (août 1879), l'opinion que les corps résultant de cette réaction, et pour lesquels je propose le nom de *tropéines*, puisqu'ils sont dérivés de la tropine, présenteraient tous une grande analogie avec l'atropine, et que quelques-uns d'entre eux auraient probablement de l'importance en thérapeutique.

Ces vues se sont vérifiées, et je demande à l'Académie la permission de l'entretenir aujourd'hui d'un de ces corps, qui est destiné à jouer un rôle en oculistique.

Jusqu'ici j'ai préparé et étudié les tropéines des acides suivants : salicylique, oxybenzoïque, paroxybenzoïque, amygdalique, benzoïque et phtalique.

La préparation de ces corps est fort simple, mais elle n'est pas toujours facile à réaliser en grand. Tantôt la condensation par l'acide chlorhydrique se fait très-rapidement ; tantôt, au contraire, elle est très-lente, et l'on est obligé, pour obtenir seulement quelques parties pour 100 de phtalyltropéine, de faire chauffer au bain-marie la tropine et l'acide phtalique, avec l'acide chlorhydrique assez concentré, pendant quinze jours.

Toutes les tropéines obtenues jusqu'ici sont des corps bien cristallisés, à l'exception de celle dérivée de l'acide oxytoluique, qui se sépare sous forme huileuse. Ce sont des bases fortes formant une série de sels bien cristallisés, que je ne décrirai pas ici.

Quelques-unes des tropéines ont été étudiées au point de vue de leur action physiologique, et, en particulier, de celle qu'ils exercent sur les yeux, et je puis déjà dire que, tandis que la *salicyltropéine* ne dilate pas la pupille, pas plus que la tropine elle-même et ses sels, l'*oxybenzoyltropéine* et l'*oxytoluyltropéine* possèdent une action mydriatique. L'action de la première ne présente aucun intérêt particulier ; elle est très-analogue à celle de l'atropine et de l'hyosciamine, tout en étant plus faible. Toute différente est, au contraire, celle de l'oxytoluyltropéine, à laquelle, à cause de son homologie avec l'atropine, j'ai donné le nom d'*homatropine*. Je désire ajouter ici quelques observations sur ce corps, à cause de l'importance que je lui attribue.

On réussit très-facilement à préparer l'homatropine. Lorsqu'on fait évaporer pendant un ou deux jours la solution de quantités équivalentes de tropine et d'acide amygdalique dans l'acide chlorhydrique, on obtient environ 50 pour 100 de la quantité théorique d'homatropine, suivant l'équation

$$C^8H^{15}AzO + C^8H^8O^3 + HCl = C^{16}H^{21}AzO^3, HCl + H^2O.$$

On précipite la liqueur refroidie par un excès de carbonate de potassium, on agite à plusieurs reprises avec le chloroforme, et l'on distille ce dissolvant. Le résidu constituant

l'homatropine brute peut être purifié de plusieurs manières : 1° par transformation en bromhydrate et cristallisation de ce sel ; 2° par précipitation de la solution chlorhydrique avec le chlorure d'or, cristallisation du sel d'or, décomposition de ce dernier par l'hydrogène sulfuré ; 3° par transformation du sel en picrate et décomposition de ce dernier à froid par le carbonate de potassium. Je préfère la première méthode.

*Bromhydrate d'homatropine* $C^{16}H^{21}AzO^3, HBr$. — Il se sépare par évaporation de sa solution aqueuse en prismes groupés en mamelons. Il est très-soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate* reste à l'évaporation sous forme sirupeuse et ne cristallise qu'à la longue.

Le *sel d'or* $C^{16}H^{21}AzO^3, HCl, AuCl^3$ est peu soluble dans l'eau et s'obtient, par cristallisation dans l'eau chaude, en petites lamelles.

Le *picrate* $C^{16}H^{21}AzO^3, C^6H^3Az^3O^7$ se sépare de l'eau chaude en aiguilles ou en lamelles jaunes brillantes et se dissout très-peu à froid.

Je n'ai pas réussi à obtenir la base libre cristallisée.

La propriété la plus importante de l'homatropine est l'action qu'elle exerce sur l'œil ; les essais ont été exécutés au moyen du chlorhydrate. Deux ou trois gouttes de la solution à 1 pour 100 provoquent, au bout d'environ quinze minutes, la dilatation maxima de la pupille et paralysent l'accommodation ; ces effets diminuent déjà notablement au bout de quelques heures, et *ils ont disparu au bout de vingt-quatre heures*.

Si cette propriété d'exercer des effets mydriatiques aussi passagers est déjà d'une grande importance et peut être utilisée dans bien des recherches ophthalmologiques, elle acquiert un intérêt encore plus grand par ce fait que l'homatropine n'est qu'un poison très-faible par rapport à l'atropine (1).

Tandis que 0gr.002 d'atropine élèvent déjà notablement la fréquence du pouls d'un chien, 0gr.05 d'homatropine n'avaient eu presque aucune action sur le pouls du même animal, et, en outre, ce dernier ne présentait aucun autre phénomène particulier que la dilatation de la pupille.

On peut donc prévoir que les ophthalmologues préféreront, pour beaucoup d'usages, l'homatropine à l'atropine, et j'ai pris soin qu'elle fût préparée en grand et mise à leur disposition.

En terminant, je dois ajouter que, pour les essais ophthalmologiques et physiologiques, j'ai eu le concours précieux de mes collègues MM. Vœlkers et Quincke, qui publieront prochainement des Mémoires étendus sur les résultats obtenus dans cette direction. »

— Sur la gélose. Note de M. H. Morin. — « Sous le nom de *gélose*, Payen a présenté en 1859 à l'Académie des sciences une substance appelée commercialement *mousse de Chine*, dont une des propriétés remarquables est de donner une solution qui se prend « en gelée « incolore et diaphane par le refroidissement, solidifiant ainsi environ cinq cents fois son « poids d'eau pure ou formant à poids égal dix fois plus de gelée que n'en peut fournir la « meilleure gélatine animale. »

Rare à l'époque où elle fut signalée, la gélose a été introduite depuis quelques années dans le commerce en quantité assez considérable pour rendre son emploi industriel. Expédiée primitivement sous le nom de *Ta-ô* et désignée sous la dénomination impropre d'*Isinglass*, la gélose servait à emballer la porcelaine et les bronzes de la Chine. Matière pour ainsi dire inutilisée dans le principe, elle n'a pas tardé à recevoir des applications industrielles dans la préparation des gelées alimentaires et dans l'apprêt de certaines étoffes.

Ces applications m'ont paru rendre intéressante une étude plus complète que celles faites jusqu'ici de ses propriétés. C'est de l'action qu'exercent les acides sur la gélose que je me suis occupé en premier lieu ; l'effet produit par les acides concentrés ayant été déjà

---

(1) Depuis ma première communication, je suis parvenu à séparer l'atropine pure du datura.

décrit par Payen, je me suis surtout attaché à l'étude des effets produits par les acides dilués.

Chauffée avec de l'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau, la gélose se dissout d'abord, puis ensuite est attaquée avec dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes; par le refroidissement, on obtient un dépôt cristallin d'acide mucique : les eaux mères concentrées fournissent de l'acide oxalique.

Quoique d'origine bien différente, la gélose présente avec les gommes une certaine analogie qu'il y a lieu de remarquer. Comme ces dernières, elle se transforme en acides mucique et oxalique sous l'action de l'acide nitrique; elle jouit également de la propriété de dévier à gauche les rayons de la lumière polarisée, et cette déviation, sous l'influence des acides et de la chaleur, devient dextrogyre, mais seulement d'une quantité égale; tandis que dans les mêmes conditions la rotation dextrogyre des gommes se trouve doublée. »

— De l'existence de l'ammoniaque dans les végétaux et la chair musculaire. Note de M. H. Pellet. — « La quantité relativement considérable d'ammoniaque renfermée dans les végétaux permet d'expliquer certains faits qui jusqu'ici n'avaient pas été suffisamment étudiés.

1° Dans la fabrication du sucre, lorsqu'on traite les jus par de la chaux pour opérer leur purification, il se dégage une forte odeur ammoniacale. Jusqu'à ce jour, on a attribué l'ammoniaque formée à une attaque des substances azotées par la chaux sous l'influence d'une température de 60 à 100 degrés plutôt qu'au dégagement direct de l'ammoniaque préexistante dans la betterave.

Les quantités d'ammoniaque que nous avons trouvées étant admises, il est facile de calculer que dans une fabrique de sucre il doit se dégager des jus chaulés et chauffés des doses considérables d'alcali volatil. Dans une fabrique travaillant en moyennes 250,000 kilogrammes de betteraves par jour (vingt-quatre heures), cela représente 75 kilogrammes d'ammoniaque (en admettant 0gr.030 d'ammoniaque pour 100). Aussi a-t-on cherché un procédé pratique pour recueillir cet alcali volatil, qui représente près de 300 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque.

2° Dans des cendres de végétaux, on constate que les unes renferment de l'acide carbonique, comme cela a lieu pour la betterave, le tabac, etc., mais que d'autres n'en contiennent pas ou que des traces, comme, par exemple, pour les cendres de blé.

Or, dans bien des cas, on a admis que les alcalis combinés à l'acide carbonique représentaient ceux qui, dans la plante, avaient été combinés aux acides organiques et à l'acide azotique. Les cendres de blé, au contraire, n'en renfermant pas, ou que des traces, pouvaient faire supposer que les alcalis étaient entièrement combinés aux acides minéraux ; mais alors les calculs n'indiquaient pas des formules connues de sels minéraux.

Sachant que dans le végétal l'ammoniaque était combinée, ainsi que la potasse et la magnésie, à l'acide phosphorique, nous avons voulu voir si ces phosphates doubles, décomposés par la chaleur, n'attaquaient pas les carbonates. Pour cela, nous avons chauffé 3 grammes de phosphate double de soude et d'ammoniaque avec 0gr.3 de carbonate de chaux dans un cas et 0gr.3 de carbonate de soude. Sous l'influence de la chaleur, le tout entre en fusion, et, dans les deux cas, après calcination à une température modérée, *il ne reste plus d'acide carbonique*.

La dose de 0gr.3 de carbonate de soude est suffisante pour montrer combien les phosphates alcalins peuvent décomposer de carbonates. Il n'est donc pas étonnant que dans le blé, par exemple, vu la dose énorme de phosphates contenus, on ne retrouve pas d'acide carbonique ; il doit en être ainsi pour tous les végétaux renfermant beaucoup de phosphates alcalins. Dans les végétaux, au contraire, qui ne renferment que peu de phosphates alcalins, il y a seulement une certaine perte d'acide carbonique. Ces remarques s'appliquent aussi aux analyses de cendres des substances animales dont les cendres sont riches en phosphates, tels que la chair, les œufs, etc. ; en effet, nous n'avons pas constaté d'acide carbonique dans ces cendres.

Dans la chair musculaire, nous avons trouvé pour 100 grammes de substance (bœuf) 0gr.15 d'ammoniaque. Or, le dosage de l'acide phosphorique a donné 0gr.55 d'acide phosphorique devant correspondre à 0gr.131 d'ammoniaque. Cette dose d'acide phosphorique est normale, puisque, en général, on a 5 de cendres pour 100 de matière sèche, 27 de matière sèche ou 1.35 de cendres à 40 pour 100 d'acide phosphorique ou 0gr.540 d'acide phosphorique pour 100 de matière normale.

3° On sait que les graines de betteraves (et beaucoup d'autres, sinon toutes), traitées par l'eau, fournissent un liquide alcalin. Or, il se peut que cette alcalinité soit due directement à un phosphate double de potasse ou de soude et d'ammoniaque. Cette alcalinité, ainsi que les phosphates, est nécessaire pour la végétation première de la graine. Si la dose d'alcalinité est insuffisante, on peut déduire de ce qui précède qu'il est simple d'y remédier, non pas par l'addition de potasse, de soude ou d'ammoniaque, comme on l'a proposé, mais en mettant à la disposition de la graine une certaine quantité de phosphates doubles de soude, de potasse et d'ammoniaque. Il n'est donc pas étonnant qu'on ait activé le développement des graines en les mélangeant à du purin, qui contient à la fois de l'ammoniaque, de l'acide phosphorique et des sels de potasse.

Ces observations, ainsi que les remarques que nous avons faites sur la saturation incomplète par la magnésie des solutions acides par l'acide phosphorique, expliquent pourquoi l'addition de superphosphate de chaux lors de la levée des graines est plutôt nuisible qu'utile, ainsi que l'a démontré M. H. Vilmorin, et cela pour deux causes : d'abord par l'alcalinité indispensable qui est nécessaire au développement de la graine, alcalinité qui est saturée en partie par le superphosphate ; en outre, parce que ce superphosphate doit conserver longtemps une légère acidité par suite de la difficulté de neutralisation en présence des carbonates calcaires que la terre renferme. »

— Sur une falsification du silicate de soude ; par M. F. Jean. — « J'ai eu récemment l'occasion d'analyser un échantillon de silicate de soude provenant de la Bavière, dans lequel j'ai reconnu une falsification qu'il me paraît utile de signaler.

L'analyse de ce silicate m'a donné les résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Soude combinée à la silice | | 8.54 |
| Carbonate de soude | | 6.36 |
| Soude combinée à un acide gras | ou savon alcalin à 2 pour 100. | 0.24 |
| Matière grasse | | 1.76 |
| Silice | | 21.40 |
| Oxyde de fer, alumine, traces de chaux | | 0.74 |
| Sulfates et chlorures alcalins | | 0.66 |
| Eau | | 60.05 |
| Matières non dosées et pertes | | 0.25 |

Cet échantillon de silicate de soude renfermait donc 2 pour 100 de savon anhydre ; comme une solution de savon à 2 pour 100 se prend en gelée consistante par le refroidissement, l'introduction d'une pareille dose de savon a eu évidemment pour but d'épaissir, de solidifier le silicate, pour lui donner l'apparence d'un produit très-concentré et empêcher la prise du degré aérométrique. »

— De la variabilité des mamelles chez les ovides des Basses-Cévennes ; par M. Tayon.

## MÉDICAMENTS EXPLOSIBLES

Par M. Kaeuffer,

Pharmacien, membre de la Société médico-chirurgicale de Liége.

Les journaux de médecine et de pharmacie mentionnent de temps en temps des explosions qui ont eu lieu dans des pharmacies par le mélange de substances explosibles, et ont occasionné des accidents plus ou moins graves.

En admettant que la pharmacie ne soit pratiquée que par des hommes compétents, comme le prescrivent les lois de la plupart des pays civilisés, et non par des individus ne possédant qu'une certaine routine manuelle et commerciale; qu'en conséquence les travaux ne soient exécutés qu'en connaissance de cause et avec la prudence nécessaire, on ne saurait nier la possibilité d'accidents désastreux même entre les mains de pharmaciens expérimentés.

L'auteur de ces lignes, exerçant la pharmacie depuis plus de trente ans, a vu se produire plusieurs cas d'explosion.

Un jour, il eut à préparer une pommade formée de chlorure de chaux, fleur de soufre et autres substances. Pendant la trituration des deux premiers corps, une série de petites détonations se produisirent, le contenu entier du mortier entra en déflagration et ce ne fut que grâce à la submersion immédiate par une grande quantité d'eau que l'action ultérieure fut arrêtée.

A quoi attribuer cet accident? Bien des fois cette même pommade avait été préparée sans difficulté. Le chlorure de chaux aurait-il contenu du chlorate, chose fort probable, vu sa grande tendance à cette transformation?

Une autre fois, on me présente un cruchon en grès, en me demandant de le remplir d'essence de térébenthine.

Au moment même du remplissage le vase creva, une colonne de fumée noire se dégagea, se répandant dans l'officine; heureusement on n'eut à déplorer que des dégâts matériels.

Alors seulement, je pus constater que l'essence de térébenthine avait été ajoutée à une petite quantité d'acide sulfurique restée au fond du baril, chose dont je n'avais pas eu connaissance.

Il paraît donc d'une utilité incontestable d'attirer l'attention des praticiens ainsi que des médecins sur des substances dont le mélange pourrait occasionner des accidents.

A une série d'articles traitant cet objet, publiés par le *Pharmac. Zeitung*, nous empruntons l'extrait suivant:

Les Dispensing shops des États-Unis et de l'Angleterre contiennent une substance des plus dangereuses, la nitro-glycérine, qui, sous la dénomination de glonoine, a été adoptée par la médecine homœopatique.

On la conserve dans de tout petits flacons qui éclatent comme de petites bombes par la moindre secousse.

Suivent ensuite les hypophosphites qui, en 1867, fournirent dans notre pays un exemple de leur caractère dangereux.

Sans se douter du danger qui le menaçait, un jeune élève réunit par trituration, suivant une ordonnance médicale, un mélange de 2gr.25 d'hypophosphite de chaux, de 3gr.75 de chlorate de potasse et de 0gr.30 de lactate de fer.

Le tout prit feu subitement, il y eut une violente détonation et les débris furent projetés tout alentour. Le jeune homme reçut de fortes brûlures, qui mirent sa vie en danger pendant plusieurs semaines.

Nul doute qu'ici le chlorate de potasse entra pour beaucoup en cause, mais il est prouvé que, dans bien des cas, la trituration de l'hypophosphite de chaux seul produit des explosions avec la plus grande facilité.

Une explosion de ce genre tua dans le laboratoire de Tromsdorf, à Erfurt, la personne occupée à agiter sur un bain de sable une solution de 1 kilogramme de ce sel, pour la réduire à siccité.

Des explosions pareilles eurent lieu chez Marquardt, à Bonn et chez Friederking à Riga, bien que, dans ces cas, la manipulation se fit au bain-marie.

Depuis, la plupart des fabriques de produits chimiques ont renoncé à la fabrication de l'hypophosphite, et il paraît que ce produit ne se trouve plus dans le commerce à l'état de pureté.

On prétend même que ce n'est que grâce à son impureté, que les accidents ne se sont plus renouvelés.

Les dissolutions de corps oxydants dans la glycérine demandent la plus grande prudence et ont, plus d'une fois, occasionné de violentes explosions.

Une explosion semblable eut lieu, en 1873, à Montdor, où un pharmacien préparait une solution de 4 grammes d'acide chromique dans 8 grammes de glycérine. Il ajouta en une seule fois toute la quantité de l'acide en solution à la glycérine, et au même moment une détonation épouvantable eut lieu, tandis que le mélange prenait feu et était projeté à une distance considérable.

Et cependant le mélange peut se faire. Quand on verse la solution de l'acide goutte à goutte dans la glycérine, il ne se produit pas d'explosion, seulement un échauffement.

La dissolution du permanganate de potasse dans la glycérine présente un danger analogue.

Il paraît que non-seulement le pharmacien, mais parfois aussi le public est exposé à des dangers par de pareilles prescriptions.

Le *Pharmaceutical journal* raconta, il y a quelques années, que des pilules contenant de l'oxyde d'argent s'enflammèrent dans la poche d'un malade et lui causèrent de graves brûlures. On ne chercha pas à expliquer cet accident et on ne donna pas non plus la composition exacte de ces pilules.

Faut-il croire que la température élevée du corps humain, une réduction rapide de l'oxyde d'argent ait fait agir l'oxygène mis en liberté sur les véhicules organiques des pilules?

Alors le fait fournirait un pendant à un autre accident arrivé à New-York, par l'addition du nitrate d'argent à de l'essence d'amandes amères qu'on distillait pour en éliminer éventuellement de l'acide cyanhydrique.

Ou les pilules étaient-elles constituées de substances contenant des acides organiques tels que l'acide fumarique ou l'acide chélidonique, dont le contact avec les sels d'argent cause facilement des explosions?

L'acide fumarique se trouve dans la fumeterre et le lichen d'Islande, l'acide chélidonique dans l'herbe chélidoine.

Il faut ranger les citrates et les oxalates d'argent encore parmi les corps disposés à faire explosion. Dernièrement on cita un cas d'inflammation spontanée d'une masse pilulaire composée de permanganate de potasse et d'extrait de millefeuilles.

Le danger que présente le phosphore est trop connu, pour parler longuement des précautions à prendre sur la façon de le manier et de le conserver.

Parmi ses combinaisons, citons l'hydrogène phosphoré $H^4Ph^2$, dont la combustion spontanée est généralement connue. Cette même propriété appartient aux phosphures de soufre, $Ph^4S$ et $Ph^2S^3$ et au cyanure de phosphore $Ph(CN)^2$.

Le potassium et le sodium, l'hydrogène silicié, $H^4Si$, ainsi que toute une série de combinaisons des radicaux méthyle et éthyle avec des métaux et des métalloïdes, tels que le phosphore, l'arsenic, le bore, le zinc, etc., n'intéressent que le chimiste proprement dit et non pas le pharmacien ; ce qui nous permet de passer outre.

Nous savons que les vapeurs du chlorure d'azote, $NCl^3$, font explosion avec une grande violence, de fortes détonations et une vive production de lumière, à la température de 100 degrés.

Ce même corps produit en outre des détonations à la température ordinaire par le contact de différentes substances, qui se combinent avec une partie du chlore. Ce sont principalement le phosphore, le sélénium, l'arsenic, l'hydrogène phosphoré, mais aussi un grand nombre de corps organiques, tels que l'huile d'olive, l'huile de foie de morue, l'essence de térébenthine, l'ambre, le caoutchouc.

Le chlorure d'azote se forme par l'introduction du chlore dans une solution contenant de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium ou tout autre sel ammoniacal.

La possibilité d'une explosion en pharmacie serait donc donnée par le mélange de l'eau de chlore où de l'eau de javelle avec un sel ammoniacal.

L'iodure d'azote produisant des explosions moins violentes que le corps précédent, en cause d'autant plus facilement qu'il se trouve à l'état de siccité.

A la moindre occasion, il détone avec un grand fracas et avec dégagement d'une lumière violette, en se décomposant en nitrogène et iode à l'état de poudre fine.

Quand l'iodure d'azote n'est pas tout à fait sec, l'explosion a lieu plus difficilement; il faut alors une trituration pour la produire.

L'iodure d'azote se forme par la réunion de l'iode ou du chlorure d'iode avec l'ammoniaque et carbonate d'ammoniaque, de même par le mélange d'une solution alcoolique d'iode avec de l'ammoniaque liquide en excès et la quantité d'eau nécessaire pour produire la décomposition.

D'autres modes de préparation, par exemple par décomposition du chlorure d'azote, par l'iodure potassique en solution ou le mélange d'iodure d'ammonium avec une solution neutralisée de chlorure de chaux, n'ont pas d'intérêt pour le pharmacien, tandis que la première le met souvent en danger par la formation de l'iodure d'azote.

En effet, on voit souvent des ordonnances médicales, prescrivant des mélanges de teinture d'iode avec de l'ammoniaque, qui forment nécessairement de l'iodure d'azote.

La rareté relative des explosions dans ces cas est due à cette circonstance, que cette combinaison a lieu généralement en présence d'eau, ce qui nécessite une trituration ou une secousse pour arriver à l'explosion.

J. Rice, le rédacteur des *New Remedies,* le journal de pharmacie le plus répandu des États-Unis, cite la prescription suivante ayant occasionné une explosion analogue:

Iodini 15 gr.
Liniment, camph. comp. } āā 60 gr.
— saponat. }

m. f. linimentum.

Le liniment camph. comp. contient de l'ammoniaque en quantité suffisante pour expliquer la formation de l'iodure d'azote.

Le même auteur mentionne une autre prescription qui se trouve complétement inexécutable:

| | | |
|---|---|---|
| Hydrarg. ammoniaq. grana | 20 | Aquæ guttas aliquot. |
| Iodini.................... | 15 | Axungiæ unc. 1 $^1/_2$. |

Dès que les deux premières substances furent mélangées et arrosées de quelques gouttes d'eau, une détonation eut lieu.

Dernièrement encore, un pharmacien dut refuser la confection d'un mélange d'une teinture d'iode et de dix parties de liniment ammoniacal.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule chimique de l'iodure d'azote. Généralement on lui attribue la composition de $I^3N$; d'autres cependant prétendent que c'est $I^3NH^3N$.

Peut-être que, selon le mode de préparation, le produit diffère dans sa composition.

Il est à remarquer que des explosions n'ont eu lieu que dans les cas où l'on emploie l'iode en substance. Du reste, des mélanges de teinture d'iode avec l'ammoniaque liquide ne pourraient produire des explosions que pendant la préparation ou peu de temps après, puisque l'iodure d'azote se dissout après peu de temps avec dégagement de nitrogène et avec formation d'iodate d'ammoniaque. Le mélange perd alors sa qualité explosible.

Quoi qu'il en soit, quand il s'agit d'exécuter des mélanges de teinture d'iode avec de l'ammoniaque liquide, il est fortement à conseiller de n'agir qu'avec de petites quantités.

Une préparation de cette nature est celle connue sous la dénomination de teinture d'iode *décolorée*, d'origine américaine, produit, d'après Akin, par la solution de l'iode dans de l'alcoolé d'ammoniaque.

La pharmacopée allemande a modifié cette formule, en ce sens qu'elle fait dissoudre l'iode dans une solution aqueuse d'hyposulfite de soude.

Price cite encore cette explosion qu'il attribue à la formation d'iodure d'azote (?).

Quelqu'un ayant préparé une dissolution concentrée d'iode dans de l'iodure de potas-

sium et voulant retirer le jour suivant le filtre desséché entre temps, le papier et l'entonnoir se brisèrent en atomes, couvrant les alentours de taches d'iode.

Le bromure d'azote paraît avoir des qualités explosibles tout à fait conformes à celles de l'iodure d'azote.

Il constitue une substance huileuse, noir rougeâtre, qui se forme par l'influence du chlorure d'azote sur une solution aqueuse de bromure de potassium.

Le chlorate de potasse, un médicament des plus employés, est assez souvent prescrit en compagnie des corps avec lesquels les explosions se produisent très-facilement, grâce à sa qualité de puissant oxydant.

Nous avons mentionné plus haut une explosion de chlorate de potasse avec l'hypophosphite de chaux.

L'hypophosphite de soude aurait naturellement eu un effet analogue.

Price a confectionné toute une liste de prescriptions médicales, qui, par la présence du chlorate, amènent des explosions ou des détonations.

En voici un exemple:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Lactis sulphuris............ | gr. iij | Zinci valerian.......................... | gr. | i |
| Antimon. sulph. aurant....... | iij | Potass. chlorat........................ | | ij |
| | | m. f. pulvis. Dentur doses tales n° x. | | |

Un mélange qui n'a que le défaut de faire explosion malgré toutes les précautions.

Pour le kermès, la chose serait la même que pour le soufre doré.

La possibilité de mélanger des poudres de chlorate de potasse avec le soufre et des substances analogues existe bien ; seulement la pharmacie ne se prête pas comme champ de bataille aux expériences de l'art pyrotechnique, et nous croyons que le pharmacien a le droit de refuser la confection de tout mélange de chlorate de potasse sous forme de poudre.

Évidemment, le danger n'existe pas seulement pour le pharmacien, mais encore pour le public ; il ne faut qu'un accident quelconque, une secousse, une trituration, pour amener l'explosion dans la maison du malade.

Le chlorate de potasse mélangé au tannin est également dangereux, et ces corps ne devraient être délivrés que séparément dans le cas où le médecin les prescrit en substance et non sous forme de gargarisme.

Parmi les formules de Price, on trouve entre autres une poudre dentifrice, composée de chlorate de potasse et de cachou. L'emploi d'une brosse sèche serait capable d'amener une détonation dans la bouche même du malade.

Nous avons déjà parlé d'explosions provoquées par la dissolution de corps oxydants dans la glycérine, tels que l'acide chromique et le permanganate de potasse.

Il va de soi que le contact de ces substances, non-seulement avec la glycérine, mais avec tout autre corps inflammable, doit être évité.

Price cite, comme exemple, l'explosion produite par la prescription suivante:

| | | |
|---|---|---|
| Kali hypermangan... | gr. | 10 |
| Ferri reducti........ | | 20 |
| m. f. pilulae 36. | | |

Le même auteur avertit du danger des solutions concentrées de permanganate de potasse dans l'alcool et l'eau, qui peuvent être exécutées, mais jamais délivrées, à moins que ce ne soit dans des vases non bouchés; sinon l'explosion suit infailliblement.

Le bichromate de potasse, et surtout l'acide chromique, enflamment également l'alcool.

Il y a d'autant plus de raison pour le médecin d'éviter les solutions de ce genre, que, abstraction faite du danger, elles sont sans aucune valeur.

En effet, l'analyse faite par Wittstein d'un résidu laissé après une explosion, a prouvé qu'aussi bien la glycérine que le permanganate étaient complétement décomposés et transformés en formiate potassique et en peroxyde de manganèse. Plusieurs cas ont prouvé que le chlorate de potasse avec de la glycérine cause des explosions.

Une fois, un gargarisme prescrit par un des médecins les plus renommés de New-York, contenant parties égales de chlorate de potasse, de perchorure de fer et de glycérine, fit explosion avec grande violence, non dans la pharmacie, mais dans la sacoche du porteur, pendant le retour à la maison. Une autre fois, un mélange pareil ne fit explosion que quelque temps après la préparation, sous l'influence des rayons solaires. Cette fois l'explosion causa l'incendie de la maison.

Dans ces derniers temps, on a signalé une explosion d'une poudre contenant du chlorate de potasse et du chlorhydrate de morphine.

Le chlorate de soude agit identiquement comme le chlorate de potasse.

Mentionnons encore comme médicaments présentant les tendances plus ou moins fortes à faire explosion en présence de corps organiques, le nitrate d'ammoniaque, l'iodate et le chromate d'ammoniaque, ainsi que le nitrate de potasse et généralement les nitrates. L'eau régale fait explosion avec les teintures alcooliques et les essences.

Il suffira de nommer ici la pyroxyline, la xyloïdine, la nitrodextrine, la nitroarabine et nitromannite, toutes substances ayant tendance à faire explosion.

Sous le nom de collodion styptique (xylostyptique) on prépare une solution de tannin et de xyloïdine dans l'éther, préparation qui n'est pas sans danger.

Pour finir, constatons que les picrates, introduits depuis quelque temps dans le domaine de la médecine, sont au nombre des corps inflammables et explosibles.

(*Société méd. chirurg. de Liége* et *Union pharmaceutique.*)

---

# VARIÉTÉS

## Vaseline. — Cosmoline.

Sous ce titre, le *Pharmaceutical Journal and Transactions* a publié deux articles qui nous donnent, sur ces produits nouvellement introduits en Angleterre, des renseignements qui nous ont paru d'autant plus intéressants, qu'ils s'appliquent à une substance fort peu connue et encore moins employée en France. Quoique, par la description qui est donnée de ces deux produits, la vaseline et la cosmoline paraissent n'être qu'une seule et même substance, comme elles ont donné lieu, sous ces titres-là, à deux articles publiés par MM. John Moss et H. Naylor, nous leur emprunterons les indications particulières qui font l'objet de cette note, en conservant le nom adopté par chacun d'eux.

La vaseline, dit M. J. Moss, est très-employée aux Etats-Unis comme excipient des pommades, et aussi pour lubrifier les instruments de chirurgie et faciliter leur introduction. Le brevet pris par le fabricant dit que c'est le résidu de la distillation du pétrole, purifié par filtration sur le charbon animal, et que ce résidu, auquel l'inventeur donne le nom de *Gelée de pétrole*, ne contient pas de paraffine. En n'ayant égard qu'au mode d'obtention du produit, il est difficile d'accepter une pareille assertion.

La vaseline est jaune pâle, translucide, légèrement fluide ou demi-solide, fusible à 37° centigrades, d'une densité de 840 à 55° centigrades; inodore, non volatile à la température ordinaire. Sous l'influence de la pression elle distille, en subissant une légère décomposition. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. L'éther la dissout facilement. Fondue, elle se mêle en toute proportion aux huiles fixes ou volatiles. Il en est de même avec la glycérine, dont elle se sépare cependant par l'addition de l'eau. L'acide chlorhydrique et la liqueur de potasse sont sur elle sans action. Examinée au microscope, elle paraît contenir un grand nombre de cristaux aiguillés, dont la quantité augmente avec l'abaissement de la température, d'où on pourrait conclure qu'en hiver, par un temps froid, toute la masse doit être entièrement cristallisée.

La cosmoline, dit M.H. Naylor, est jaune, translucide, demi-solide, fusible à 40° centigrades; d'une densité de 866 à 45° centigrades. Elle a une légère odeur, n'est pas volatile à la température ordinaire, et ne commence à répandre quelque vapeur qu'à 160° centi-

grades. Elle est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine. L'alcool la précipite de ces diverses solutions, sous forme de masse cristalline. L'alcool bouillant en dissout 33 pour 100. Elle est parfaitement miscible aux huiles fixes et volatiles ainsi qu'à la glycérine. L'acide chlorhydrique, l'acide nitrique dilué et la liqueur de potasse ne la dissolvent ni ne la décomposent. L'acide nitrique concentré prend, sous son influence, une couleur jaune devenant brune par la chaleur, et ne tarde pas à subir une décomposition qu'indique l'apparition d'importantes vapeurs de bioxyde d'azote. L'acide sulfurique concentré la charbonne, effet dû, sans doute, à la présence d'hydrocarbures autres que la paraffine. Il est bon d'ajouter qu'elle était absolument exempte de glycérine.

Quant à sa composition, voici les diverses expériences du même auteur: par la combustion avec la chromate de plomb, 0.083 de cosmoline ont donné de l'eau et de l'anhydride carbonique, correspondant à 0.0134 d'hydrogène et 0.0684 de carbone. Ces deux chiffres forment ensemble 98.59 pour 100 du poids total, auquel on doit ajouter les cendres 0.04 pour 100 et l'humidité perdue à la température de 120° centigrades équivalant à 0,69 pour 100. La composition de la cosmoline est donc la suivante:

| | |
|---|---|
| Hydrocarbures............. | 98.59 |
| Humidité.................. | 0.69 |
| Cendres................... | 0.04 |
| | 99.32 |

Soumise à la distillation sous pression, le liquide restant possède une forte odeur d'huile de paraffine commune.

Pour essayer d'en séparer quelques hydrocarbures, au lieu de distillations fractionnées, M. Naylor, qui se méfiait de la facilité de décomposition des paraffines, même au-dessous de leur point d'ébullition, a préféré se servir de dissolvants. Le procédé auquel il s'est arrêté consiste à soumettre une solution éthérée de cosmoline à des températures différentes, et à noter l'apparition des corps respectifs ainsi séparés, leur point de fusion étant déterminé chaque fois. Une partie de cosmoline ayant été dissoute dans l'éther chaud, la solution a été abandonnée quelque temps à la température ordinaire, puis exposée à une température de 10° centigrades et la matière précipitée, séparée ensuite par le filtre. Le même procédé a été répété à la température de 0° centigrades. Le liquide filtré a été plongé ensuite dans un mélange de huit parties de sulfate de soude et cinq d'acide chlorhydrique, et soumis au même traitement, en ayant soin, dans ces divers cas, de déterminer toujours le point de fusion de la matière retenue par le filtre.

Le liquide filtré a été enfin chauffé doucement au bain-marie pour chasser l'éther, et le point de fusion du résidu fixe également.

Sous l'influence de ces divers traitements, une solution éthérée de cosmoline a abandonné des corps fusibles à :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 53°.5 C. | pour celui obtenu | à la température de............ | 10° C. |
| 42° C. | — | — | 0° C. |
| 41° C. | — | — | du mélange réfrigérant. |
| 16°.5 C. | — | — | du résidu éthéré. |

Ce procédé de séparation, appliqué encore à des parties de cosmoline solubles ou insolubles dans l'alcool bouillant, a fourni, par le même traitement avec l'éther, dans le second cas, des corps fusibles à :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60° C. | pour celui obtenu | à la température de............. | 10° C. |
| 55° C. | — | — | 0° C. |
| 21°.5 C. | — | — | du résidu éthéré. |

Celui obtenu à la température du mélange réfrigérant était en trop grande quantité pour pouvoir en déterminer le point de fusion.

Quant à la partie soluble dans l'alcool bouillant traitée par l'éther, elle a abandonné deux corps fusibles à :

48°.5 C. pour celui obtenu par le mélange réfrigérant.
29°. C. — du résidu éthéré.

Quant aux deux corps obtenus à 10 degrés et à 0 degré, leur trop faible quantité n'a pas permis de prendre leur point de fusion.

Pour confirmer ces divers résultats, on a eu recours enfin à des distillations fractionnées. Une première portion distillée de 160 à 170 degrés était presque incolore, d'une forte odeur d'huile de paraffine commune, soluble à 15°.5 centigrades. La seconde portion distillée de 192 à 200 degrés avait moins d'odeur que la précédente, était fusible à 20 degrés et d'une apparence cristalline absolument semblable. Quant à la troisième portion distillée à la température de 230 à 240° centigrades, elle avait moins d'odeur que la précédente, était fusible à 29 degrés, et parfaitement soluble dans l'alcool bouillant.

La conclusion que tire M. Naylor de ces diverses expériences est que la cosmoline n'est point un corps défini, puisque l'on peut en séparer divers produits ayant chacun un point de fusion bien distinct, et qu'elle n'est qu'un mélange de *paraffines.*

C'est la conclusion à laquelle est également arrivé M. J. Moss dans la note qu'il a publiée sur la vaseline. Il dit en effet qu'on peut la considérer comme un mélange de paraffines obtenues par les procédés ordinaires.

Ce qui dorénavant, ajoute l'auteur, fera rechercher ce nouveau produit pour les usages de la profession, c'est la propriété que possède la vaseline d'être indifférente à l'action des réactifs et de ne subir aucun changement par le contact de l'air. Ainsi, des pommades qui, comme celles d'iodure de potassium et de soufre, éprouvent de rapides modifications, préparées avec la vaseline comme excipient et enfermées dans des pots incomplétement couverts, n'ont pas subi la moindre altération après deux mois et demi.

Exposée à l'air dans des conditions éminemment favorables à produire la rancidité, la vaseline n'acquiert aucune odeur. Comme preuve à l'appui, une feuille de papier a été enduite, depuis deux mois passés, de cette substance, suspendue dans un laboratoire où se faisaient constamment des expériences, près d'une porte toujours en mouvement ; au bout de ce temps, la vaseline était aussi exempte d'odeur que celle qu'on retirait, le lendemain de son arrivée d'Amérique, d'une boîte en fer-blanc hermétiquement close. Elle semblerait donc devoir remplir toutes les conditions exigées pour la confection des pommades, très-douce, onctueuse, inodore et inaltérable. Elle est du reste trè.-employée dans ce but aux États-Unis. L'inventeur, il est vrai, lui attribue bien d'autres propriétés : ainsi, à l'intérieur, elle serait bonne pour la toux, les rhumes, les maux de gorge et les catarrhes du nez, du larynx et des bronches ; à l'extérieur, pour la guérison des surfaces ulcérées des eczémas et des dartres.

Fondue avec de la paraffine dans la proportion d'une partie de cette substance pour quatre de vaseline, on peut préparer avec ce mélange des suppositoires d'une bonne consistance, d'un joli aspet, fusible à la température du corps humain. Toutes ces diverses propriétés font supposer que ces nouveaux produits, la vaseline et la cosmoline, qui ne sont certainement que deux noms différents pour une même substance, ne tarderont pas à recevoir de nombreuses applications en pharmacie.

---

## Alliages divers de la série fer-acier-fonte.

M. L. Gruner vient de publier dans les *Annales des Mines* une étude sur les alliages de la série fer-acier-fonte avec divers métaux étrangers. Ce travail très-complet renferme de nombreuses données pratiques, et il nous a paru assez intéressant pour que nous le reproduisions *in extenso.*

Berthier et Faraday ont préparé, il y a longtemps, divers alliages de fer et d'acier en

opérant dans de petits creusets, chauffés au feu de forge d'un laboratoire. D'autre part, la grande industrie ne s'est préoccupée de ces composés que depuis quinze à vingt ans.

Les premiers alliages, préparés en grand, sont ceux que produit le *tungstène*. J'ai communiqué, en 1873, à la Société d'encouragement, les essais entrepris dans cette voie jusqu'à cette époque, et déjà, en 1862, j'avais fait connaître, dans un Mémoire sur le procédé Bessemer, les propriétés spéciales de l'acier au tungstène. On sait que ce métal augmente la ténacité et la dureté de l'acier : la dureté croît en quelque sorte indéfiniment ; la ténacité, seulement jusqu'à la teneur de 2 à 3 pour 100, au delà l'alliage devient aigre par suite de son extrême dureté. Cependant, pour des outils de tour, on peut aller jusqu'à 8 pour 100, mais à la condition de ne le soumettre qu'à une faible trempe à l'huile, car la trempe à l'eau fait éclater l'outil. Un crochet de tour, employé aux chemins de fer de l'Ouest dans l'atelier des bandages en acier, m'a donné au laboratoire :

| | |
|---|---|
| Tungstène ........... | 0.0798 |
| Carbone ............. | 0.0140 |
| Silicium ............. | 0.0022 |
| Titane............... | Traces douteuses. |

J'y ai recherché le titane, parce que cet acier était fourni par une société métallurgique anglaise s'intitulant *Titanic Company*. En fait, j'ai vainement essayé, au laboratoire, à unir le titane à l'acier, et, dans une fonte blanche, préparée par M. Ponsard avec du fer titané, je n'ai trouvé que 0,002 de titane, et encore peut-on se demander si cet élément ne s'y trouve pas simplement incorporé à l'état oxydé. On sait, d'ailleurs, que le fer titané rend froide l'allure des hauts-fourneaux, et que l'acide titanique se retrouve en grande partie dans les laitiers. Dans la scorie, provenant des essais au réverbère de M. Ponsard, j'ai trouvé 10 pour 100 d'acide titanique, 37 de silice, 32 de chaux, 18 de protoxyde de fer et 3 d'alumine.

La fabrication de l'acier au tungstène est aujourd'hui de pratique courante dans beaucoup d'usines se servant de creusets. On l'emploie pour les ressorts et divers outils. Le tungstène est ajouté sous forme de wolfram, *réduit* à l'état *fritté* ou transformé en culot fondu. M. Biermann, dont l'usine est à Hanovre, fournit, outre le wolfram réduit, de la fonte de fer au tungstène et du tungstène métallique presque pur. Dans un échantillon de fonte, titrée à 25 pour 100 et provenant de son établissement, j'ai trouvé 22 pour 100 de tungstène en décembre 1874.

La réduction du wolfram se fait très-facilement au rouge lorsqu'il est mêlé à un réductif charbonneux. Etant, il y a vingt ans, ingénieur conseil de la mine de Puy-les-Vignes (Haute-Vienne), j'y fis installer pour cette opération un four à galères pourvu d'une série de tubes verticaux en terre réfractaire. La réduction fonctionnait d'une façon continue; on chargeait par le haut le minerai sableux, mêlé de charbon et de brai, et on le retirait à intervalles égaux par le bas, sous les banquettes voûtées du four. On l'y recueillait dans un étouffoir, puis on séparait facilement le charbon en excès, après refroidissement complet du mélange. On obtenait ainsi un alliage fritté de fer, de manganèse et de tungstène qu'on ajoutait en faibles doses lors de la fusion de l'acier cémenté au creuset.

Depuis lors, en 1876, l'usine de Terre-Noire a fabriqué la fonte au tungstène dans un four Siemens à sole en carbone, et plus récemment, en 1878, au haut-fourneau même, comme le ferro-manganèse. Cette double fabrication a été installée par les soins de M. Pourcel, l'habile ingénieur des hauts-fourneaux de Terre-Noire.

Pour la fabrication au réverbère, on mêlait au wolfram pulvérisé un cinquième de son poids de houille en poudre et les fondants nécessaires pour avoir une scorie ferreuse et manganésifère à 25 pour 100 de silice; comme le minerai était peu quartzeux, on ajoutait, en général, du feldspath, et, pour augmenter sa fusibilité, un poids de spathfluor à peu près égal à la moitié de la scorie en question. La charge étant faite, on chauffait d'abord graduellement pour que la réduction eût le temps de s'opérer; puis, au moment où la surface commençait à fondre, on ajoutait du ferro-manganèse en petits morceaux qu'on incorporait à la charge à l'aide de ringards en forme de crochets. Le triple alliage de fer,

manganèse et tungstène, fondait alors facilement, après quoi on le coulait à la façon de l'acier Martin ordinaire; mais il est évident que ce mode de fabrication devait être assez coûteux. Il est, en effet, plus simple de fabriquer l'alliage triple au haut-fourneau même, comme le ferro-manganèse.

Dès 1860, M. Kollen de Vienne avait obtenu à l'usine de Mutterhausen (Alsace), dans un simple cubilot, une fonte à 10 pour 100 de tungstène, dont on se servit pour des essais de puddlage. Le succès du traitement direct au haut-fourneau ne pouvait donc être mis en doute. Il réussit effectivement à Terre-Noire vers les premiers mois de 1878.

En chargeant le wolfram avec des minerais de fer et de manganèse et un dosage ultra-basique, le vent étant fortement chauffé, on obtient une fonte au tungstène blanche, finement grenue, ou même à cassure presque unie, riche en manganèse et en carbone. L'échantillon exposé au Champ-de-Mars renfermait, d'après l'analyse faite à l'usine même, 24 pour 100 de tungstène, 41,50 de manganèse et plus de 5 de carbone.

Sa densité atteint 9,35.

En ajoutant moins de manganèse, on aurait une fonte plus riche en fer, ce qui serait préférable dans un grand nombre de cas, puisque la fonte en question fournit à l'acier plus de manganèse que de tungstène. Quant à l'emploi de cette fonte, je dirai, comme dans la note précitée de 1862, qu'il ne convient pas de la soumettre au puddlage, à cause de l'oxydabilité trop grande du tungstène et du défaut d'homogénéité du métal puddlé. Même au four Siemens, on doit craindre un déchet notable, à moins de ne l'ajouter que vers la fin, comme le *spiegel* ou le ferro-manganèse; mais on devrait surtout en faire usage pour la fabrication de l'acier dur au creuset, en l'ajoutant en faibles proportions à l'acier puddlé ou cémenté.

Le *ferro-manganèse* est suffisamment connu; de plus, comme je viens de rappeler son emploi, je puis me contenter de le mentionner en passant. Comme l'alliage au tungstène, il fut primitivement préparé à Terre-Noire au four Siemens, ou, du moins, on opéra d'abord, sur la sole de ce four, l'enrichissement de la fonte maganésifère provenant du haut-fourneau; mais, depuis 1875, grâce à la haute température du vent, on est arrivé à Terre-Noire, Saint-Louis, Montluçon (compagnie de Fourchambault) et ailleurs, à obtenir, dans les hauts-fourneaux eux-mêmes, des ferro-manganèses à 50, 60, même 80 et 85 pour 100 de manganèse. Il faut pour cela, comme je l'ai déjà dit, une allure ultra-chaude et des laitiers extra-basiques. La haute température nécessaire résulte de ce simple fait que, tandis que la fonte Bessemer ordinaire peut se produire dans les hauts-fourneaux à vent surchauffé avec une consommation de 100 pour 100 de coke, on en brûle, pour les ferro-manganèses riches, jusqu'à 200, 250, même 270 pour 100, dès qu'il s'agit d'atteindre des teneurs de 80 à 85 pour 100 de manganèse.

Pour avoir des laitiers moins siliceux, on introduit, outre la chaux et l'alumine, de la magnésie ou de la baryte dans les lits de fusion. Par les travaux de Sefstrom et de Plattner, on sait que la baryte est plus fondante que la chaux, et que déjà le bisilicate *simple* de baryte (à 28 pour 100 de silice) entre en fusion à la température de cuisson de la porcelaine.

Pour rendre les laitiers basiques plus fusibles, M. Pourcel a essayé, en 1876, à Terre-Noire, l'emploi du spathfluor. On sait, en effet, que ce corps augmente la fusibilité et la fluidité de tous les silicates. Sous ce rapport, l'influence du spathfluor est sensible lorsque le vent n'est pas chauffé au delà de 300 à 350 degrés. On retrouve une partie au moins du fluor dans les laitiers qui coulent alors facilement; mais, dès que le vent atteint 600 à 700 degrés, la température, dans la région de fusion, devient telle que tout le fluor est éliminé sous forme de fluorure silicique; le spathfluor est transformé en chaux et le fluorure silicique rend incombustible le gaz des hauts-fourneaux, c'est-à-dire inutilisable.

Dans ces conditions, le spathfluor a, de plus, le grave inconvénient de coûter cher, sans agir plus utilement que la castine ordinaire.

Au reste, même l'allure ordinaire en ferro-manganèse riche rend les gaz trop peu combustibles pour pouvoir encore les utiliser au chauffage du vent. Au premier abord, cela peut paraître paradoxal, puisqu'on brûle plus du double de carbone pour le même poids

de fonte; mais on se l'explique aisément si l'on réfléchit à la nature du minerai de manganèse, qui fournit de l'oxygène libre par simple calcination. Cet oxygène se dégage dans les parties les plus élevées du fourneau et y transforme CO en $CO^2$. Les gaz deviennent plus chauds, mais aussi plus riches en acide carbonique. L'appareil Orsat a donné, en effet, au chimiste de l'usine, M. Chavigné, en avril 1875, pour les gaz du haut-fourneau, mesurés au volume :

| | |
|---|---|
| CO | 4.00 |
| $CO^2$ | 34.70 |
| O | 4.20 |
| Az | 57.10 |
| | 100.00 |

Heureusement que le remède est ici facile. M. Pourcel a de nouveau rendu aux gaz leur combustibilité en ajoutant au lit de fusion (minerai et fondant) 1/17 à 1/12 de son poids en houille crue hydrogénée.

Ainsi que je l'ai déjà remarqué, la proportion de carbone augmente dans les ferro-manganèses avec la teneur en manganèse. D'après les analyses, publiées par la compagnie de Terre-Noire pour l'exposition de 1878, la fonte à 25 pour 100 de manganèse renfermerait 5,20 de carbone; la fonte à 64 pour 100, 5,65, et le métal à 85 de manganèse, jusqu'à 6,62. D'autre part, M. Boussingault a trouvé, dans deux ferro-manganèses de Terre-Noire, provenant des campagnes de 1875 ou 1876 :

| | | |
|---|---|---|
| Fer | 50.35 | 36.28 |
| Manganèse | 43.76 | 56.16 |
| Carbone | 4.70 | 5.90 |
| Silicium | 0.28 | 0.06 |
| Phosphore | 0.01 | 0.02 |
| | 99.10 | 98.42 |

Ajoutons que les ferro-manganèses ne sont plus attirables à l'aimant, tandis que les siliciures le sont comme nous l'avons dit.

Enfin un quatrième alliage, le *ferro-chrome*, peut également s'obtenir, au haut-fourneau, dans les mêmes conditions que le ferro-manganèse et le ferro-tungstène; ce produit se trouvait aussi exposé par la compagnie de Terre-Noire au Champ-de-Mars. Le catalogue porte : chrome 25,30, fer 57,43, manganèse 13,20, carbone 4,75. C'est un mal blanc, fibreux, brillant et dur, dans lequel le carbone paraît augmenter avec la dose de chrome, car M. Boussingault, dans le Mémoire précité, mentionne une fonte à 3,8 pour 100 de chrome, qui ne contenait que 4,40 pour 100 de carbone, tandis qu'un culot, obtenu par réduction dans un creuset, a donné à ce savant jusqu'à 5,40 pour 100 de carbone pour une teneur en chrome de 67,15 pour 100. Le ferro-chrome est employé depuis peu, dans quelques aciéries, comme le ferro-tungstène ; on l'ajoute en faibles doses à l'acier ordinaire fondu au creuset, afin d'en modifier les propriétés mécaniques. M. Rolland a fait connaître, dans ce recueil même, les procédés et produits de l'usine de Brooklyn (New-York), et M. Boussingault rend compte, dans le Mémoire précité, des études entreprises sur ce même sujet, chez son gendre, M. Holtzer, à Unieux, près de Saint-Étienne. J'extrais de ce dernier Mémoire les faits suivants :

M. Boussingault rappelle d'abord, comme M. Rolland, que, dès 1820, Berthier s'est occupé des alliages de fer et de chrome; puis il mentionne une fonte produite, en 1867, à Médellin, dans la province d'Antiquoia, en Amérique, où, comme je viens de le dire, ce savant a trouvé 3,8 pour 100 de chrome et 4,40 de carbone combiné, sans graphite, mais 0,75 de silicium.

M. Boussingault se demande ensuite si le chrome, le tungstène ou d'autres métaux peuvent transformer le fer doux en acier comme le carbone? Or, les essais entrepris dans ce but prouvent, ce que j'ai depuis longtemps cru pouvoir conclure des faits de la pratique, que le pouvoir *aciérant* n'appartient, en réalité, qu'au carbone, c'est-à-dire, que si

beaucoup de substances durcissent, ou aigrissent le fer, le carbone *seul* lui communique la faculté de durcir par la *trempe*, parce que le carbone seul se *dissout* en doses d'autant plus fortes dans le fer que la température est plus élevée et que le brusque refroidissement de la trempe empêche alors le carbone de se séparer du fer sous forme de *graphite.*

En fait, M. Boussingault vient de prouver que ni le chrome, ni l'iridium, ni l'osmium ne donnent au fer, en l'absence du carbone, la faculté de ducir par la trempe. Par contre, le chrome *améliore* les fers carburés, à un autre point de vue; il rehausse leur limite d'élasticité. Les aciers *chromés* supportent facilement, avant de se déformer, une charge presque double de celle qui correspond à la limite d'élasticité des aciers fondus ordinaires renfermant la même dose de carbone. Le chrome augmente aussi la résistance au choc et la charge de rupture; et, quoique les aciers chromés soient plus *durs* à travailler que les aciers ordinaires, on constate néanmoins qu'ils s'allongent autant, sinon plus, avant de se rompre, et que leur cassure reste à *nerfs* tant qu'ils n'ont pas subi la trempe. Ainsi un acier à 0,022 de chrome et 0,006 de carbone ne cède, avant la trempe, qu'à la charge de 70 à 75 kilogrammes, avec 18 à 20 pour 100 d'allongement mesuré sur $0^{m}.20$, et la *striction,* ou section de rupture, est le tiers seulement de la section primitive. Ce même acier, *trempé à l'huile*, ne se rompt que sous la charge de 140 kilogrammes, et la limite d'élasticité est alors très-voisine de celle de rupture. Un autre acier, tenant jusqu'à 0,040 de chrome et 0,011 de carbone, offrait aussi, avant la trempe, une cassure nerveuse et ne s'est rompu que sous la charge de 115 kilogrammes. On a même constaté qu'une tôle forte en acier chromé ne se gerce pas autour de la dépression produite par le choc d'une balle. Notons enfin que le chrome, comme le tungstène, blanchit le fer et rend son grain plus fin. La dureté est même telle, qu'un acier *trempé*, tenant 0,02 à 0,04 de chrome et 0,009 à 0,012 de carbone, raye facilement le verre. Ainsi, en résumé, on le voit, le chrome, comme le tungstène, améliore les aciers; aussi, comme le fer chromé est plus abondant dans la nature que le wolfram, il est probable que l'acier au chrome l'emportera, à l'avenir, sur l'acier au tungstène; il a même l'avantage, comme le siliciure de fer, d'être moins attaquable par les acides que l'acier ordinaire.

Je ne terminerai pas ce paragraphe sur les alliages divers que l'on rencontre dans les fontes, sans rappeler ici la présence, plus fréquente dans les fontes qu'on ne le pense généralement, du *calcium*, du *magnésium* et surtout de l'*aluminium.* Dans mon Mémoire sur les aciers, j'ai cité des analyses, d'origines très-différentes, qui toutes mentionnent dans les fontes l'un ou l'autre de ces éléments terreux. J'ai mentionné les fontes de Suède, analysées par MM. Eckmann et Eggertz, celles du même pays que cite déjà Durocher; les fontes de deux usines du grand-duché de Hessen-Cassel, dont les analyses ont paru dans le dernier volume des archives de Karsten (tome XXV); une fonte miroitante de Musen et une autre de Saint-Louis, toutes deux analysées par M. Frésénius; une fonte blanche d'Eisenerz, analysée par le docteur Percy, etc. Dans toutes ces fontes et dans beaucoup d'autres, on a trouvé les métaux terreux dont je viens de parler, et cependant quelques chimistes nient encore le fait et assurent que ces éléments terreux doivent provenir de parcelles ou gouttelettes de laitiers emprisonnées dans les fontes. Le fait est possible, sans doute, mais peu probable pour qui connaît la fluidité des fontes et des laitiers au sortir des fourneaux, la grande différence de leurs densités et le repos prolongé auquel le métal fondu a été soumis, avant la coulée, dans le creuset même du fourneau. Voici, au reste, un fait qui me paraît décisif. Si l'alumine provient de laitiers emprisonnés et non de la fonte même, l'analyse doit donner toujours de la chaux aussi bien que de l'alumine, puisque dans les laitiers les deux bases sont toujours réunies. Or, voici deux fontes dans lesquelles l'aluminium se trouve seul sans calcium ni magnésium.

La première de ces deux fontes, analysée par M. le professeur Richter, de l'École des mines de Leoben, vient de Lolling en Carinthie; c'est une fonte très-grise qui, refroidie lentement en grande masse, s'isole, comme cela se voit assez souvent, en cristaux réguliers octaédriques, cristallisation qui serait due, selon M. Tunner et à mon avis, au fer proprement dit. Au reste, quoi qu'il en soit à cet égard, voici l'analyse :

| | |
|---|---|
| Fer (par différence)............ | 94.330 |
| Manganèse.................... | 1.010 |
| Aluminium .................... | 0.565 |
| Silicium ...................... | 0.972 |
| Graphite...................... | 2.122 |
| Carbone combiné .............. | 0.967 |
| Soufre........................ | 0.008 |
| Phosphore..................... | 0.021 |
| Arsenic....................... | 0.005 |
| | 100.000 |

La seconde analyse a été faite, sous mes yeux, au bureau d'essai de l'École des mines, en 1876. C'est une fonte à texture serrée, d'un gris clair un peu brillant, fournie par l'usine de Champigneulle, en Lorraine, pour les colonnes du théâtre neuf de Genève. Ces colonnes s'étant trouvées cassantes, on a désiré connaître la nature chimique du métal employé. Un fragment de l'une de ces colonnes, qui s'est brisée, par simple retournement sur le sol dur, a donné :

| | |
|---|---|
| Silicium ...................... | 2.263 |
| Aluminium .................... | 0.500 |
| Graphite...................... | 1.400 |
| Carbone combiné............... | 0.900 |
| Phosphore..................... | 1.200 |
| Soufre........................ | 0.044 |

Pas trace de calcium, ni de magnésium, que l'on a cependant recherchés avec soin. Les fortes proportions de silicium et de phosphore, jointes à la faible dose de graphite, suffisent pour expliquer la fragilité de la fonte. L'aluminium a-t-il contribué, d'autre part, à diminuer la résistance, je ne sais? Mais ce qui me paraît indubitable, c'est que, dans ce cas au moins, l'alumine provient réellement de l'aluminium uni au fer, car, je le répète, malgré les recherches les plus soignées, on n'a pas trouvé trace de chaux dans les liqueurs de l'analyse. Je crois donc pouvoir affirmer, tout de nouveau, que les fontes de fer renferment assez souvent, non-seulement du calcium et du magnésium, comme beaucoup de fontes suédoises, obtenues avec des dolomies comme fondant, mais encore de l'*aluminium*, dans le cas surtout de minerais alumineux, pareils à ceux du terrain oolithique de la Lorraine et du Cleveland. Quant à l'influence de cet élément sur les qualités du fer et de la fonte, il serait difficile de la préciser dans l'état actuel de nos connaissances; mais, en général, il faut le répéter, la plupart des substances étrangères augmentent l'aigreur du fer.

---

# PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

### **Préparation du chromate de potasse et du chromate de soude.**

Dans le procédé ordinaire pour préparer ces deux sels, de grandes quantités de soude et de potasse sont perdues, par volatilisation, et par suite de la grande élévation de température, beaucoup d'oxyde chromique reste, à cause de cela, à l'état de déchet dans le minerai. Le but du nouveau procédé est de mieux utiliser l'oxyde de chrome et de prévenir la perte des sels alcalins.

On mélange soigneusement le minerai de chrome avec la chaux et la potasse dans les proportions usuelles, et on chauffe le tout au rouge dans un four. Mais avant que la calcination ne soit terminée, c'est-à-dire après six ou sept heures, on interrompt l'opération, on retire la masse du four et on la laisse refroidir. On ajoute ensuite (ou même encore avant de retirer du four) une nouvelle quantité de carbonate de potasse, 10 à 20 pour 100, ou la quantité équivalente de carbonate de soude, de potasse ou de soude caustiques, ou bien de leur

mélange pris à l'état solide ou en dissolution; puis on reporte la masse dans le même four ou dans un four particulier, où on l'expose à une température beaucoup plus basse qu'auparavant, 246-650° centigrades, suivant la qualité des matériaux. Tout l'oxyde de chrome du minerai se combine alors avec les alcalis ou les sels alcalins, et aucune perte de matériaux n'a lieu.

Une autre manière de procéder consiste à mêler le minerai avec de la chaux ou du carbonate de chaux en proportion convenable (300 parties minerai de chrome et 200 parties chaux vive ou son équivalent de carbonate de magnésium ou de potassium), et de chauffer à une température beaucoup plus élevée que dans la méthode précédente; le chauffage, effectué dans un four à chrome ordinaire (ce qui correspond à la température du rouge blanc) ou dans un fourneau de Siemens, est continué jusqu'à la décomposition du minerai. Le fer contenu dans celui-ci s'oxyde, et l'oxyde de chrome est mis en liberté. On retire alors la masse du four, on la laisse refroidir, et on la mélange avec un peu plus du tiers de son poids de carbonate de potasse, que l'on peut remplacer par son équivalent de sulfate de potasse ou de carbonate de soude solide ou en dissolution. On ajoute à ce mélange 12 à 13 pour 100 de chaux vive, afin de le dessécher, puis on le porte dans un four à chrome ou dans un four tournant, où l'on expose à une température relativement basse (476-650° centigrades), suivant la qualité des matériaux. On obtient ainsi le chromate que l'on veut préparer sans perte de minerai ni d'alcali, perte qui, dans le procédé ordinaire, est toujours considérable. — Brevet allemand, n° 1968 du 23 janvier 1878. C. S. Gorman à Irvine (Ecosse). (*Chemiker Zeitung*).

---

### Action de l'eau et des solutions salines sur le zinc.

De récentes recherches ont été faites sur ce sujet par S. Snyders, elles ont conduit aux résultats suivants :

Le zinc est attaqué par les solutions salines, concentrées ou étendues, à l'abri du contact de l'air; de l'hydrogène se dégage et il reste de l'oxyde de zinc. La solubilité de l'oxyde de zinc favorise et accélère la réaction. L'oxyde de zinc est soluble dans des solutions salines renfermant 1 pour 100 de sel et même moins.

Sa solubité est différente suivant la nature du sel; elle est la plus grande dans les solutions ammoniacales; l'oxyde de zinc est insoluble dans les carbonates.

La solubilité de l'oxyde de zinc augmente avec la température et le degré de concentration. Lorsqu'une solution saline est saturée d'oxyde de zinc, l'eau continue à être décomposée, mais l'oxyde qui se forme alors reste à l'état solide; d'ailleurs les expériences sur ce point particulier n'ont pas encore dit leur dernier mot.

La présence d'oxygène exempt d'acide carbonique favorise la dissolutien du zinc, parce que le métal peut en même temps s'oxyder. Le sel de la solution favorise la solubilité en maintenant propre la surface du métal. L'acide carbonique entrave la dissolution dans une certaine mesure, par suite de la formation à la surface du métal d'un dépôt de carbonate. La décomposition et la dissolution sont les plus énergiques dans les chlorures et dans les sulfates alcalins, elles sont plus faibles dans les hydrates acalins, l'hydrate de baryum et le sulfate de magnésium. Les solutions des carbonates alcalins et du phosphate de soude ne sont pas décomposées à l'abri de l'air. Au contact de l'air ces solutions à 1 pour 100 ne dissolvent que de petites quantités de zinc, parce que le carbonate ou le phosphate formés protégent le reste du métal. Dans les solutions plus étendues le zinc est un peu plus soluble.

La réaction, ainsi qu'on l'a déjà dit, augmente d'intensité avec la température; à 0 degré elle est presque nulle. Les solutions ammoniacales dissolvent le plus de zinc, parce que, même au contact de l'air, elles conservent la netteté de la surface métallique. L'eau crue de source n'agit pas sur le zinc. même lorsqu'elle contient beaucoup de chlorures et de sulfates, parce que dans ce cas il existe toujours un excès d'acide carbonique. L'eau douce dissout d'autant plus de zinc, que la quantité des chlorures et des sulfates y dépasse celle des carbonates. On comprendra l'importance de ces recherches, en se rappelant que les sels de zinc sont vénéneux même en très-petites quantités. (*Scientific American*).

# BIBLIOGRAPHIE

## CHIMIE PATHOLOGIQUE

### Recherches d'hématologie clinique.

Par le docteur E. QUINQUAUD,

Médecin des hôpitaux, avec une introduction par le professeur SCHUTZENBERGER (1).

Analyse par Ernest Chambard, ancien interne des hôpitaux, directeur du laboratoire de la Faculté à l'asile Sainte-Anne.

Cet ouvrage est une étude scientifique et clinique des altérations du sang dans les maladies. L'œuvre à laquelle M. le docteur Quinquaud s'est livré est trop importante pour que nous ne présentions pas une courte analyse de son travail.

L'étude du sang était autrefois trop difficile pour que les premiers expérimentateurs aient pu faire autre chose que d'en donner l'analyse à l'état normal.

Mais étendre les méthodes au sang pathologique, pour arriver à en déterminer couramment les altérations fondamentales, était une œuvre que l'on aurait regardée autrefois comme impossible.

M. le docteur Quinquaud a eu, le premier, le mérite d'introduire une méthode nouvelle pour analyser l'hémoglobine active dans diverses affections.

Ses recherches sur ce point remontent à plusieurs années.

Quelque temps après que M. le professeur Schutzenberger eut introduit dans la science son nouveau réactif de l'hydrosulfite de soude, qui permet de doser instantanément l'oxygène libre contenu dans l'eau, et montré que ce procédé pouvait être étendu au titrage de l'oxygène que cède le sang artériel, M. le docteur Quinquaud dosa les quantités maxima d'oxygène que le globule sanguin pouvait absorber chez l'homme, le bœuf et le canard. Il montrait ainsi que 1,000 cubes de sang pouvaient céder à l'hydrosulfite de soude :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chez l'homme............ | 240 | centimètres cubes | d'oxygène. |
| — le bœuf............. | 220 | — | — |
| — le canard........... | 150 | — | — |

En comparant ces nombres aux quantités de fer contenues dans 1,000 grammes de sang des précédents vertébrés, nombres donnés par Pelouze et vérifiés par M. Quinquaud :

| | |
|---|---|
| Chez l'homme............. | 0gr.53 |
| — le bœuf.............. | 0gr.48 |
| — le canard............ | 0gr.34 |

Il arrive à cette première conclusion que les volumes maxima d'oxygène absorbables par l'unité de volume d'un sang donné sont proportionnels à la dose d'hémoglobine active que ce sang renferme.

En effet, d'après les recherches d'Hoppe-Seyler, 0gr.43 de fer correspondent à 100 grammes d'hémoglobine. On trouve ainsi pour 1,000 grammes de sang :

| | | |
|---|---|---|
| Hémoglobine......... | Homme...... | 125 grammes. |
| | Bœuf........ | 114.5 |
| | Canard...... | 78.12 |

Ces nombres étant directement proportionnels à ceux obtenus par M. Quinquaud dans les différents sangs, on voit que l'on déterminera l'hémoglobine par la dose maxima d'oxygène absorbée par le sang.

(1) 1 vol. de 320 pages, librairie A. Delahaye.

Ainsi à un procédé très-long et délicat tel que celui qui consiste à titrer l'hémoglobine par la quantité de fer que l'on trouve dans le sang, on substitue un second procédé qui permet d'arriver au même résultat en quelques minutes.

Il y a plus, à l'époque où Andral et Gavarret publièrent leurs premières recherches sur les variations des éléments du sang dans les diverses maladies, la saignée était encore en honneur.

On pouvait saigner abondamment, ce qui n'est plus possible aujourd'hui.

Or, dans la méthode du docteur Quinquaud, il suffit de quelques centimètres cubes de sang veineux pour doser rigoureusement les matériaux solides du sérum, le pouvoir oxydant et l'hémoglobine, éléments qui doivent être *tous* déterminés simultanément comme l'a fait M. le docteur Quinquaud.

Que nous donnaient les anciennes recherches d'Andral et Gavarret? Des résultats nécessairement incomplets. Car, ne pouvant titrer l'hémoglobine dans toutes les maladies qu'ils avaient passées en revue, ces expérimentateurs s'étaient contentés de nous donner la fibrine, les substances solides du sérum et le poids total des globules. En résumé, ces recherches n'étaient que des dosages de la variation des matières albuminoïdes dans les diverses maladies. Mais elles ne permettaient de déterminer ni les variations de l'hémoglobine dans le sang, ni, ce qui est fondamental, les quantités variables d'oxygène que ce sang peut absorber.

A l'état normal, 1,000 grammes de sang humain absorbent 240 centimètres cubes d'oxygène. Combien dans les différentes maladies le sang en absorbera-t-il? La réponse se trouve dans l'ouvrage du docteur Quinquaud.

Dans ces dernières années, M. Malassez a fait faire un grand pas à la science en inventant le compte-globules.

Compter la variation du nombre des globules dans les différentes maladies était évidemment un grand progrès.

Était-ce suffisant? Évidemment non.

Prenons l'amphioxus. Ce premier des vertébrés possède un sang rouge. Mais, contrairement à ce que l'on observe chez d'autres animaux, l'hémoglobine est dissoute dans le plasma, tandis que le globule reste peu coloré.

Il est bien clair que chez ce vertébré l'hémoglobine pourrait diminuer, par suite son pouvoir respiratoire, sans que le microscope indiquât la moindre variation du nombre des globules et, par suite, mît sur la voie d'un état pathologique quelconque.

Dans le sang humain, la même remarque peut être faite. Le globule sanguin se compose essentiellement de deux matières albuminoïdes : l'une, cristalline, l'hémato-cristalline ou l'hémoglobine; l'autre, amorphe, la globuline ou stroma de Rollett. Le globule sanguin peut être plus ou moins saturé d'hémoglobine, et cette matière cristalline s'affaiblira bien avant que l'observation indique une diminution quelconque dans le nombre des globules (1).

Donc la variation des globules est insuffisante. Les auteurs de la numération l'ont si bien compris qu'ils ont imaginé d'employer concurremment la méthode colorimétrique, espérant déterminer par les variations de teinte la variation de l'hémoglobine.

Un grand nombre d'objections ont été faites à cette méthode.

Les différences de teinte sont appréciées différemment par les divers observateurs.

De plus, dans les maladies, les teintes n'offrent pas une échelle assez étendue pour permettre une étude exacte de ces variations.

On établit l'échelle en prenant comme type le sang d'un individu bien portant.

On sait que le sang à l'état normal peut présenter des variations en hémoglobine parfois très-notables.

De plus, en considérant le sang des capillaires comme étalon, on ne prend pas un type toujours uniforme, puisque le sang des capillaires peut présenter des colorations très-

(1) Nous ne voulons pas insister sur le fait de la concentration du sang dans les capillaires, ce qui est une cause d'erreur dans l'appréciation du nombre total des globules.

variées sous des influences diverses dues au système vaso-moteur, fait démontré depuis longtemps par Claude Bernard.

Or, dans toutes les maladies fébriles, et même à l'état normal, sous des influences multiples, le sang des capillaires a des colorations bien variables, suivant le moment où l'on étudie le liquide sanguin.

Mais il est une expérience bien connue qui permet de juger définitivement la méthode colorimétrique. Que l'on ajoute une solution de sel marin à des globules non altérés, les globules prennent une teinte vermeille, rutilante, caractéristique. Le sel fait contracter les globules, les rend plus petits et, changeant les conditions de la réfraction lumineuse, change la coloration du liquide. Combien de médicaments et de maladies n'agissent pas autrement! C'est donc dans l'état pathologique, on peut le dire, que la méthode colorimétrique doit donner les plus mauvais résultats.

Aussi M. le docteur Quinquaud a-t-il eu raison de rejeter toutes ces méthodes pour adopter un procédé vraiment scientifique et qui permet de regarder comme complétement acquis les résultats auxquels il est arrivé et que nous allons rapidement passer en revue dans la seconde partie de son ouvrage.

Cette seconde partie est consacrée à l'étude de la nature et de la valeur diagnostique des altérations du sang dans les maladies. Dans une série de chapitres qui sont le fruit de recherches minutieuses longuement et patiemment poursuivies, l'auteur passe en revue l'inanition, les différentes espèces d'anémies, les hémorrhagies, les phlegmasies, les affections diathésiques, un certain nombre de maladies d'un classement difficile telles que le diabète, la polysarcie, les affections cutanées, l'impaludisme et l'intoxication saturnine, enfin les maladies virulentes et les affections du système nerveux. Viennent ensuite des recherches entreprises en partie avec l'assistance de M. Doleris, interne distingué des hôpitaux, sur la composition du sang dans la grossesse et chez le fœtus, puis deux chapitres du plus haut intérêt consacrés l'un à un parallèle des altérations du sang dans quelques maladies, l'autre aux diagnostics difficiles éclairés par la chimie hématologique. Le livre se termine enfin par une série de Mémoires sur divers points d'hématologie et de chimie physiologique.

Il nous serait impossible de suivre pas à pas M. Quinquaud au milieu de tant de documents précieux et si laborieusement acquis à la science. Citer toutes les recherches originales et neuves auxquelles il s'est livré, énumérer tous les résultats qu'il a obtenus serait reproduire son livre presque en entier; aussi nous bornerons-nous à signaler au hasard quelques-uns des points les plus importants qu'il a mis en lumière, heureux si nous pouvons faire saisir sa méthode et inspirer au lecteur le désir de pénétrer plus avant, en le prenant pour guide, dans l'étude de la chimie biologique, dont l'intérêt ne saurait plus être discuté lorsqu'on ne lui demande que ce qu'elle est à même de donner.

La maladie de Biermer, l'anémie grave, dite à tort pernicieuse, progressive (Quinquaud), est un exemple de l'importance de l'analyse hématologique comme moyen de diagnostic dans certains cas difficiles. Dans cette maladie, qui reconnaît souvent une origine puerpérale, le taux de l'hémoglobine, des matériaux solides du sérum et le pouvoir absorbant du sang sont, non-seulement rapidement abaissés, mais encore suivent toutes les fluctuations qu'impriment à la maladie sa marche naturelle et les efforts de la thérapeutique. Une analyse fréquente du sang des malades permet, non-seulement de séparer cette maladie des formes graves de la chlorose, car dans celle-ci les altérations du sérum sont nulles, mais encore de porter un pronostic presque certain. Voit-on, en effet, le taux d'hémoglobine tomber à 25 ou 30 grammes, celui des matériaux solides du sérum descendre à 40 ou 50 grammes, la terminaison fatale peut être regardée comme certaine; et, lorsque au contraire la composition du sang tend à redevenir normale, la guérison peut être espérée. M. Quinquaud a constaté, en outre, une relation entre la quantité des matériaux solides du sérum et l'apparition de l'anasarque qui accompagne les formes graves d'anémie essentielle, et ses recherches lui permettent de considérer cette complication comme imminente toutes les fois que les matières solides descendent

au taux de 60 pour 1,000. Ce chapitre est suivi d'une étude clinique complète et toute nouvelle de l'anémie grave d'origine puerpérale appuyée sur un certain nombre d'observations.

Élève de l'illustre Bazin et dermatologiste distingué lui-même, M. Quinquaud ne pouvait manquer de chercher dans les altérations du milieu intérieur le processus des dermatoses et la raison des manifestations cutanées des maladies diathésiques et constitutionnelles ; aussi l'étude des altérations du sang dans les affections de la peau constitue-t-elle un des chapitres les plus inattendus et les plus originaux de son livre. On y lira avec intérêt ses analyses hématologiques dans l'eczéma généralisé herpétique, le psoriasis, l'érythème desquammatif, le *Pemphigus* foliacé, le *Pityriasis rubra* de Devergie, le *Lichen ruber*, l'*Elephantiasis nostras* et la lèpre, dont il enrichit l'histoire d'une observation détaillée. Ailleurs M. Quinquaud avait déjà publié les résultats de l'analyse du sang dans plusieurs cas de xanthelasma, dont un nous est personnel, et avait su y rattacher une théorie physio-pathologique fort séduisante de cette singulière affection (1). Bien qu'encore peu nombreuses, ces recherches n'en sont pas moins précieuses, et l'auteur a le mérite d'ouvrir à la dermatologie une voie nouvelle et qui sera féconde en résultats.

La composition du sang, dans ses rapports avec les états puerpéraux, normaux et pathologiques, paraît avoir été pour M. Quinquaud une étude de prédilection, car nous trouvons dans son ouvrage, après des recherches hématologiques dans les anémies puerpérales, dans les affections zymiques de même origine, toute une hématologie de la gestation, dans laquelle le savant auteur passe successivement en revue le sang de la mère, le sang du fœtus considéré dans la veine ombilicale, les artères ombilicales et le placenta, et établit un parallèle entre le sang fœtal et le sang maternel.

Pendant la grossesse, il existe toujours une destruction, tantôt forte, tantôt faible, de la substance oxygénifère du sang maternel. Ainsi s'explique la production facile des anémies graves dites, à bon droit, pernicieuses, qui ne sont que l'exagération d'un phénomène constant : l'anémie gravidique, caractérisée par une diminution des matériaux solides du sérum, de l'hémoglobine et du pouvoir respiratoire du sang. Le fœtus, véritable parasite, se développe aux dépens de sa mère, aussi son sang est-il plus riche en hémoglobine et doué d'un pouvoir oxydant plus considérable; il ne se développe qu'en épuisant le milieu où il puise les éléments de la vie.

Signalons enfin une étude approfondie sur le sang, l'urine et la température dans le croup : un parallèle d'une grande importance clinique entre la chlorose, d'une part, et, de l'autre, diverses anémies par anoxhémie, inanition, palustre, puerpérale ; une étude sur la phthisie, la fièvre typhoïde au début, l'hystérie. Toutes ces recherches soulèvent des questions et résolvent des difficultés diagnostiques dont nul clinicien ne méconnaîtra le haut intérêt ; nous en dirons autant du diagnostic différentiel entre la dilatation de l'estomac et le cancer de cet organe, l'entérite simple et l'entérite tuberculeuses, la cirrhose et la péritonite tuberculeuse, les néphrites interstitielle et parenchymateuse, etc., affections dont le diagnostic différentiel est si souvent difficile.

Tout clinicien qui parcourra cet ouvrage sera frappé du nombre et de l'importance des problèmes diagnostiques qui y sont traités et souvent résolus ; aussi regrettera-t-il que les labeurs de sa clientèle, la parcimonie des installations hospitalières et peut-ère la nouveauté d'une science trop peu cultivée ne lui permettent pas de vérifier par lui-même les assertions de l'auteur.

Quelques-uns, tout en admirant la patience et la méthode nécessaires pour de pareils travaux et en rendant justice aux résultats obtenus, leur dénieront tout caractère pratique ; nous convenons volontiers que les déterminations hématologiques sont presque impossibles dans la pratique civile et seront difficiles dans les hôpitaux même tant qu'à chaque service ne sera pas annexé un petit laboratoire, qui ne sera énergiquement réclamé que lorsque le goût des études cliniques exactes et complètes se sera plus géné-

(1) Quinquaud, *Mémoires de la Société clinique*, 1878 ; E. Chambard, *Annales de dermatologie et de syphiligraphie*, nos 1, 4, 5, 1879.

ralement répandu; mais ces travaux, dussent-ils pendant longtemps encore être entrepris par un petit nombre, ne pourront-ils pas, comme les études histologiques elles-mêmes, donner un jour à la science du diagnostic, encore si flottante et si mal arrêtée, dans quelques-uns de ses points, des bases plus logiques et plus sûres et exercer par cela même la plus heureuses influence sur le but commun de toutes les branches de la médecine : la thérapeutique?

Ce résultat sera d'autant plus sûrement atteint qu'il sera poursuivi par des hommes qui, à la culture de sciences spéciales, joindront l'expérience et le tact du clinicien. C'est à cette réunion, rare chez un même observateur, de qualités qu'on s'est plu à tort à considérer comme contradictoires, que l'ouvrage de M. Quinquaud doit la plus grande partie de sa valeur et devra de rester le plus beau monument d'hématologie clinique qui ait été élevé en France depuis les remarquables travaux de Becquerel et Rodier, d'Andral et Gavarret.

## PUBLICATIONS NOUVELLES

**L'année scientifique et industrielle** pour l'année 1879; par L. Figuier. — 23e année. — 1 vol. in-18, de 562 pages. — Prix : 3 fr. 50.

Cet ouvrage se continue avec le même succès; il embrasse dans son cadre l'astronomie, la météorologie, la physique, la mécanique, la chimie, l'art des constructions, les voyages scientifiques, l'histoire naturelle, l'hygiène publique, la médecine et la physiologie, l'agriculture, les arts industriels, les Académies et Sociétés savantes, et se termine par une nécrologie scientifique, toujours très-bien faite et intéressante.

En vente chez Hachette et Comp., 79, boulevard Saint-Germain, à Paris.

**L'acide salicylique et ses applications à la conservation des boissons et des aliments;** par A. Schlumberger, chimiste, membre de la Société française d'hygiène. 1 vol. in-8°, de 96 pages. — Prix : 1 fr. 50. — Chez l'auteur, rue Bergère, 26.

### La Biographie de M. Dumas.

La Biographie de M. Dumas, par A.-W. Hofmann, dont nous avions annoncé une seconde édition, faite avec luxe et enrichie d'un magnifique portrait, vient de paraître.

Voici en quels termes M. Personne, membre de l'Académie de médecine, a présenté ce volume à ses confrères, dans la séance du 20 avril dernier :

« Cette Biographie, faite par un savant des plus distingués, nous montre notre illustre collègue dans toutes les phases de sa vie scientifique si bien remplie; elle nous fait voir l'importance de chacun de ses travaux qui ont jeté un si vif éclat.

Elle sera consultée, non seulement avec plaisir, mais encore avec fruit, car à côté de l'éloge mérité de l'homme et du savant, M. Hofmann décrit avec soin les différentes étapes de la chimie organique, à laquelle les travaux de M. Dumas ont donné une si vive impulsion. »

Plusieurs collègues et anciens élèves de ces deux éminents chimistes, sympathisant avec notre idée de leur rendre, par cette publication, un hommage mérité, s'étaient fait inscrire avant même que cette édition fût terminée.

Nous publierons dans le *Moniteur scientifique* les noms de ceux qui se feront connaître comme acquéreurs.

Le prix de cette Biographie sur grand in-4°, papier fort et satiné, avec le portrait de M. Dumas, tiré en taille-douce sur papier de Chine, est de 5 francs et 5 fr. 50 c. par la poste.

S'adresser au bureau du *Moniteur scientifique*, rue de Buci, 12, Paris. Dr Q.

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

5969 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE - QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

**462e Livraison.** **JUIN** **Année 1880**

## Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos Abonnés qui n'ont pas encore acquitté leur abonnement pour 1880, qu'à partir du 20 juin courant, nous commencerons nos traites sur eux, de manière à ce qu'elles puissent leur être présentées à partir du 1er juillet et, comme d'habitude, avec une augmentation de 1 franc pour frais d'encaissement. Envoyer avant cette époque pour éviter la traite. Dr Q.

## SOMMAIRE

# LA SEPTICÉMIE ET LES GERMES (1)

## I

### Sur les maladies virulentes et en particulier sur la maladie appelée vulgairement choléra des poules (2).

Par M. PASTEUR.

Les maladies virulentes comptent parmi les plus grands fléaux. Pour s'en convaincre, il suffit de nommer la rougeole, la scarlatine, la variole, la syphilis, la morve, le charbon, la fièvre jaune, le typhus, la peste bovine, etc. Cette liste déjà si chargée est loin d'être complète. Toute la grande pathologie est là.

Aussi longtemps qu'ont régné les idées de Liebig sur la nature des ferments, les virus furent considérés comme des substances livrées à un mouvement intestin, capable de se communiquer aux matériaux de l'organisme et de transformer ces derniers en virus de même nature. Liebig n'ignorait pas que l'apparition des ferments, leur multiplication et leur puissance de décomposition offrent avec les phénomènes de la vie des rapprochements saisissants; mais ce n'est là, disait-il dans l'introduction de son *Traité de chimie organique*, qu'un mirage trompeur.

Toutes les expériences que j'ai instituées depuis vingt-trois ans ont concouru, soit directement, soit indirectement, à démontrer l'inexactitude des opinions de Liebig. Dès l'origine, c'est-à-dire dès l'année 1857, une méthode en quelque sorte unique m'a servi de guide dans l'étude des organismes microscopiques. Elle consiste essentiellement dans la culture de ces petits êtres à l'état de pureté, dégagés de toutes les matières hétérogènes mortes ou vivantes qui les accompagnent. Par l'emploi de cette méthode, les questions les plus ardues reçoivent parfois des solutions faciles et décisives. Je rappellerai une des premières applications que j'en ai faites (3). Les ferments, disait Liebig, sont toutes ces matières azotées de l'organisme, fibrine, albumine, caséine...., dans l'état d'altération qu'elles éprouvent par l'effet du contact de l'air. On ne connaissait pas, en effet, de fermentation où de telles matières ne fussent présentes et agissantes. La spontanéité était partout invoquée, dans l'origine et la marche des fermentations, comme dans celles des maladies. Afin de démontrer que l'hypothèse du savant chimiste allemand n'était, à son insu, pour me servir de son expression, qu'un mirage trompeur, je composai des milieux artificiels comprenant seulement de l'eau pure avec les substances minérales nécessaires à la vie, des matières fermentescibles et les germes des ferments de ces diverses matières, Dans ces conditions, les fermentations s'accomplirent avec une régularité et une pureté, si l'on peut dire ainsi, qu'on ne trouvait pas toujours dans les fermentations spontanées de la nature. Toute matière albuminoïde se trouvant écartée, le ferment apparaissait comme un être vivant, qui empruntait à la matière fermentescible tout le carbone de ses générations successives, et au milieu minéral l'azote, le phosphore, le potassium, le magnésium, éléments dont l'assimilation est une des conditions indispensables de la formation de tous les êtres, grands ou petits.

Dès lors, non-seulement la théorie de Liebig n'avait plus le moindre fondement; mais les phénomènes de fermentation se présentaient comme de simples phénomènes de nutrition, s'accomplissant dans des conditions exceptionnelles, dont la plus étrange et la plus

(1) Suite des recherches de M. Pasteur (Voir *Moniteur scientifique*, Juin 1879).

(2) Séance de l'Académie des sciences, 9 février 1880, p. 239, et séance de l'Académie de médecine, 10 février, p. 121.

(3) Voyez *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1858.

significative, sans doute, est l'absence possible du contact de l'air. La médecine humaine comme la médecine vétérinaire s'emparèrent de la lumière que leur apportaient ces nouveaux résultats. On s'empressa notamment de rechercher si les virus et les contages ne seraient pas des êtres animés. Le docteur Davaine (1863) s'efforça de mettre en évidence les fonctions de la bactéridie du charbon, qu'il avait aperçue dès l'année 1850; le docteur Chauveau (1868) chercha à établir que la virulence était due aux particules solides antérieurement aperçues dans tous les virus ; le docteur Klebs (1872) attribua à des organismes les virus traumatiques ; le docteur Kock (1876), par la méthode des cultures, obtint les corpuscules-germes de la bactéridie semblables de tous points à ceux que j'avais signalés dans les vibrions (1), et l'étiologie de plusieurs maladies fut rapportée à l'existence de ferments microscopiques. Aujourd'hui, les esprits les plus rebelles à la doctrine de la théorie des germes sont ébranlés. Mais quelle obscurité pourtant voile sur plusieurs points la vérité ! Dans la grande majorité des maladies virulentes, le virus n'a pu être isolé, encore moins démontré vivant par la méthode des cultures, et tout se réunit pour faire de ces inconnues de la pathologie des causes morbides mystérieuses. L'histoire des maladies qu'elles provoquent présente également des circonstances extraordinaires, au nombre desquelles il faut mettre en première ligne l'absence de récidive. Quelle étrange circonstance ! C'est à peine si l'imagination trouve à hasarder de ce fait une explication hypothétique ayant une base expérimentale quelconque.

N'est-il pas plus surprenant encore d'observer que la vaccine, maladie virulente elle-même, mais bénigne, préserve et de la vaccine et d'une maladie plus grave, la petite vérole ? Et ces faits sont connus dès la plus haute antiquité ! La variolisation et la vaccination sont des pratiques connues dans l'Inde de temps immémorial, et lorsque Jenner démontra l'efficacité de la vaccine, le peuple des campagnes où il exerçait la médecine savait que la *picote* des vaches, ou cow-pox, préservait de la variole. Le fait de la vaccine est unique, mais le fait de la non-récidive des maladies virulentes paraît général. L'organisme n'éprouve pas deux fois les effets de la rougeole, de la scarlatine, du typhus, de la peste, de la variole, de la syphilis... ; du moins l'immunité persiste pendant un temps plus ou moins long.

Quoique l'humilité la plus grande soit une obligation en face de ces mystères, j'ose penser que l'Académie verra, dans les faits que je vais avoir l'honneur de lui communiquer, des éclaircissements inattendus sur les problèmes que soulève l'étude des maladies virulentes.

Parfois se déclare dans les basses-cours une maladie désastreuse, qu'on désigne vulgairement sous le nom de *choléra des poules.* L'animal en proie à cette affection est sans force, chancelant, les ailes tombantes. Les plumes du corps soulevées lui donnent la forme en boule. Une somnolence invincible l'accable. Si on l'oblige à ouvrir les yeux, il paraît sortir d'un profond sommeil et bientôt les paupières se referment, et le plus souvent la mort arrive sans que l'animal ait changé de place, après une muette agonie. C'est à peine si quelquefois il agite les ailes pendant quelques secondes. Les désordres intérieurs sont considérables. La maladie est produite par un organisme microscopique, lequel, d'après le Dictionnaire de Zundel, aurait été soupçonné, en premier lieu, par M. Moritz, vétérinaire de la haute Alsace, puis mieux figuré en 1878 par Peroncito, vétérinaire de Turin, et enfin retrouvé en 1879 par M. Toussaint, professeur à l'École vétérinaire de Toulouse, qui a démontré par la culture du petit organisme dans l'urine neutralisée que celui-ci était bien l'auteur de la virulence du sang.

Dans l'étude des maladies parasitaires microscopiques, la première et la plus utile condition à remplir est de se procurer un liquide où l'organisme infectieux puisse se cultiver facilement et toujours sans mélange possible avec d'autres organismes d'espèces différentes. L'urine neutralisée qui m'avait servi avec tant de succès pour démontrer qu'une culture répétée quelconque de la bactéridie de Davaine était bien le virus charbonneux

(1) *Etudes sur les maladies des vers à soie*, 1870.

(1877, Pasteur et Joubert), remplit mal ce double but. Mais un milieu de culture merveilleusement approprié à la vie du microbe du choléra des poules est le bouillon de muscles de poules, neutralisé par la potasse et rendu stérile par une température supérieure à 100 degrés (110 à 115 degrés). La facilité de multiplication de l'organisme microscopique dans ce milieu de culture tient du prodige. En quelques heures le bouillon le plus limpide commence à se troubler et se trouve rempli d'une multitude infinie de petits articles d'une ténuité extrême, légèrement étranglés à leur milieu et qu'à première vue on prendrait pour des points isolés. Ces articles n'ont pas de mouvement propre. En quelques jours ces êtres, déjà si petits quand ils sont en voie de multiplication, se changent en une multitude de points si diminués de volume que le liquide de culture, troublé d'abord jusqu'à être presque laiteux, devient à peine louche par la présence de points d'un diamètre non mesurable avec rigueur tant il est faible. Le microbe dont il s'agit fait certainement partie d'un tout autre groupe que celui des vibrions. J'imagine qu'il viendra se placer un jour auprès des virus, aujourd'hui de nature inconnue, lorsqu'on aura réussi à cultiver ces derniers, comme j'espère qu'on est à la veille de le faire.

La culture de notre microbe présente des particularités fort intéressantes.

Dans mes études antérieures, un des milieux de culture que j'ai utilisés avec le plus de succès est l'eau de levûre, c'est-à-dire une décoction de levûre de bière dans de l'eau, amenée par la filtration à un état de parfaite limpidité, puis rendue stérile par une température supérieure à 100 degrés. Les organismes microscopiques les plus divers s'accomodent de la nourriture que leur offre ce liquide, surtout s'il a été neutralisé. Par exemple, vient-on à y semer la bactéridie charbonneuse, elle y prend en quelques heures un développement surprenant. Chose étrange, ce milieu de culture est tout à fait impropre à la vie du microbe du choléra des poules ; il y périt même promptement en moins de quarante-huit heures. N'est-ce pas l'image de ce qu'on observe quand un organisme microscopique se montre inoffensif pour une espèce animale à laquelle on l'inocule ? Il est inoffensif parce qu'il ne se développe pas dans le corps de l'animal ou que son développement n'atteint pas les organes essentiels à la vie.

La stérilité de l'eau de levûre, ensemencée par le microbe qui nous occupe, offre an moyen précieux de reconnaître la pureté des cultures de cet organisme dans le bouillon de poules. Une culture pure ensemencée dans l'eau de levûre n'y donne aucun développement ; l'eau de levûre reste limpide. Elle se trouble et se cultive dans le cas contraire par les organismes d'impureté.

Je passe à une particularité plus singulière encore de la culture du microbe auteur du choléra des poules. L'inoculation de cet organisme à des cochons d'Inde est loin d'amener la mort aussi sûrement qu'avec les poules. Chez les cochons d'Inde, d'un certain âge surtout, on n'observe souvent qu'une lésion locale au point d'inoculation, qui se termine par un abcès plus ou moins volumineux. Après s'être ouvert spontanément, l'abcès se referme et guérit, sans que l'animal ait cessé de manger et d'avoir toutes les apparences de la santé. Ces abcès se prolongent quelquefois pendant plusieurs semaines avant d'abcéder, entourés d'une membrane pyogénique et remplis de pus crémeux où le microbe fourmille à côté des globules de pus. C'est la vie du microbe inoculé qui fait l'abcès, lequel devient, pour le petit organisme, comme un vase fermé où il est facile d'aller le puiser, même sans sacrifier l'animal. Il s'y conserve, mêlé au pus, dans un grand état de pureté et sans perdre sa vitalité. La preuve en est que, si on inocule à des poules un peu du contenu de l'abcès, ces poules meurent rapidement, tandis que le cochon d'Inde qui a fourni le virus se guérit sans la moindre souffrance. On assiste donc ici à une évolution localisée d'un organisme microscopique qui provoque la formation de pus et d'un abcès fermé, sans amener de désordres intérieurs, ni la mort de l'animal sur lequel on le rencontre, et toujours prêt néanmoins à porter la mort chez d'autres espèces auxquelles on l'inocule ; toujours prêt même à faire périr l'animal sur lequel il existe à l'état d'abcès, si telles circonstances plus ou moins fortuites venaient à le faire passer dans le sang ou dans les organes splanchniques. Des poules ou des lapins qui vivraient en compagnie de cobayes portant de tels abcès pourraient tout à coup devenir malades et périr sans

que la santé des cochons d'Inde parût le moins du monde altéré. Pour cela il suffirait que les abcès des cochons d'Inde venant à s'ouvrir répandissent un peu de leur contenu sur les aliments des poules et des lapins. Un observateur témoin de ces faits, et ignorant la filiation dont je parle, serait dans l'étonnement de voir décimés poules et lapins sans causes apparentes, et croirait à la spontanéité du mal; car il serait loin de supposer qu'il a pris son origine dans les cochons d'Inde, tous en bonne santé, surtout s'il savait que les cochons d'Inde sont sujets, eux aussi, à la même affection. Combien de mystères dans l'histoire des contagions recevront un jour des solutions plus simples encore que celle dont je viens de parler! Rejetons les théories que nous pouvons contredire par des faits probants, mais non par le vain prétexte que certaines de leurs applications nous échappent. Les combinaisons de la nature sont à la fois plus simples et plus variées que celles de notre imagination.

On sera mieux convaincu de ce que j'avance, si j'ajoute que quelques gouttes d'une culture de notre microbe, déposées sur du pain ou de la viande qu'on donne à manger à des poules, suffisent pour faire pénétrer le mal par le canal intestinal, où le petit organisme microscopique se cultive en si grande abondance, que les excréments des poules ainsi infectées font périr les individus auxquels on les inocule. On se rend compte aisément, d'après ces faits, de la manière dont se propage, dans les basses-cours, la très-grave maladie qui nous occupe. Évidemment, les excréments des animaux malades ont la plus grande part à la contagion. Aussi rien ne serait plus facile que d'arrêter celle-ci en isolant, pour quelques jours seulement, les animaux, lavant la basse-cour à très-grande eau, surtout à l'eau acidulée avec un peu d'acide sulfurique, qui détruit facilement le microbe et empêche son développement, à l'acidité de moins de 1 gramme par litre, éloignant le fumier, puis réunissant les animaux. Toutes causes de contagion auraient disparu, parce que, pendant l'isolement, les animaux déjà atteints seraient morts, tant la maladie est rapide dans son action.

La culture répétée du microbe infectieux dans du bouillon de poule, en passant toujours d'une culture à la suivante par l'ensemencement d'une quantité pour ainsi dire infiniment petite, par exemple par ce que peut emporter la pointe d'une aiguille simplement plongée dans la culture, n'affaiblit pas la virulence de l'organisme microscopique, non plus, ce qui revient d'ailleurs à la même chose, que la facilité de sa multiplication à l'intérieur du corps des gallinacés. Cette virulence est si grande que, par l'inoculation d'une minime fraction de goutte d'une culture, vingt fois sur vingt la mort arrive en deux ou trois jours, et le plus souvent en moins de vingt-quatre heures.

Ces préliminaires étant connus, j'arrive aux faits les plus saillants de cette communication.

Par certain changement dans le mode de culture, on peut faire que le microbe infectieux soit diminué dans sa virulence. C'est là le point vif de mon sujet. Je demande néanmoins la liberté à l'Académie de ne pas aller, pour le moment, plus avant dans ma confidence sur les procédés qui permettent de déterminer l'atténuation dont je parle, autant pour conserver quelque temps encore l'indépendance de mes études que pour mieux en assurer la marche.

La diminution dans la virulence se traduit dans les cultures par un faible retard dans le développement du microbe; mais au fond il y a identité de nature entre les deux variétés de virus. Sous le premier de ses états, l'état très-infectieux, le microbe inoculé peut tuer vingt fois sur vingt. Sous le second de ses états il provoque vingt fois sur vingt la maladie et non la mort.

Ces faits ont une importance facile à comprendre : ils nous permettent, en effet, de juger en ce qui concerne la maladie qui nous occupe, le problème de sa récidive ou de sa non-récidive. Prenons quarante poules, inoculons-en vingt avec le virus très-virulent ; les vingt poules mourront. Inoculons les vingt autres avec le virus atténué; toutes seront malades, mais elles ne mourront pas. Laissons-les se guérir et revenons ensuite pour ces vingt poules à l'inoculation du virus très-infectieux. Cette fois il ne tuera pas. La conclusion est évidente : la maladie se préserve elle-même. Elle a le caractère des maladies

virulentes, maladies qui ne récidivent pas. Ne nous laissons pas éblouir par la singularité de ces résultats. Tout n'y est pas aussi nouveau qu'on pourrait le croire au premier abord. Ils ont cependant, sur un point capital, une nouveauté bien réelle qu'il s'agit de dégager. Avant Jenner, et lui-même a longtemps pratiqué cette méthode, comme je le rappelais tout à l'heure, on variolisait, c'est-à-dire qu'on inoculait la variole pour préserver de la variole. Aujourd'hui, dans divers pays, on clavelise les moutons pour les préserver de la clavelée; on inocule la péripneumonie pour préserver de cette très-grave affection de l'espèce bovine. Le choléra des poules vient de nous offrir l'exemple d'une immunité du même genre. C'est un fait digne d'intérêt, mais qui n'offre pas une nouveauté de principe. La nouveauté vraiment réelle des observations qui précèdent, nouveauté qui donne beaucoup à réfléchir sur la nature des virus, c'est qu'il s'agit ici d'une maladie dont l'agent virulent est un parasite microscopique, un être vivant, cultivable en dehors de l'économie. Le virus varioleux, le virus vaccin, le virus de la morve, le virus de la syphilis, le virus de la peste, etc., sont inconnus dans leur nature propre. Le virus nouveau est un être animé, et la maladie qu'il provoque offre avec les maladies virulentes proprement dites ce point de contact inconnu jusqu'ici dans les maladies virulentes à parasites microscopiques : le caractère de la non-récidive. Son existence jette, en quelque sorte, un pont entre le terrain propre aux maladies virulentes, à virus vivant, et celui des maladies à virus dont la vie n'a jamais été constatée.

Je ne voudrais pas laisser croire que les faits présentent la netteté et la régularité mathématiques que j'ai invoquées. Ce serait ne pas se rendre compte de tout ce qu'il y a de variabilité dans les constitutions d'animaux pris au hasard dans un groupe d'animaux domestiques et dans les manifestations de la vie en général. Non, le virus très-virulent du choléra des poules ne tue pas toujours vingt fois sur vingt; mais dans les faits qui ont passé sous mes yeux, il a tué au minimum dix-huit fois sur vingt dans les cas où il n'a pas tué vingt fois. Non, le virus atténué dans sa virulence ne préserve pas toujours vingt fois sur vingt. Dans les cas de moindre conservation ça été dix-huit et seize fois sur vingt. Il n'empêche pas davantage d'une manière absolue, et par une seule inoculation, la récidive de la maladie. On arrive plus sûrement à cette non-récidive par deux inoculations que par une seule.

Si nous rapprochons des résultats qui précèdent le grand fait de la vaccine dans ses rapports avec la variole, nous reconnaîtrons que le microbe affaibli qui n'amène pas la mort se comporte comme un vaccin relativement à celui qui tue, puisqu'il provoque, en définitive, une maladie qu'on peut appeler bénigne du moment qu'elle n'amène pas la mort et qu'elle peut préserver de la maladie sous sa forme mortelle. Que faudrait-il pour que ce microbe de virulence atténuée fût un véritable vaccin, comparable au vaccin du cow-pox? Il faudrait, si je puis ainsi parler, qu'il fût fixé dans sa variété propre et qu'on ne fût point contraint de recourir toujours à sa préparation d'origine, quand on veut en user. En d'autres termes, on retrouve ici cette crainte qui pour un temps préoccupa Jenner. Lorsqu'il eut démontré que le cow-pox inoculé préservait de la variole, il crut que pour empêcher cette maladie on devait toujours s'adresser au cow-pox de la vache. C'est, à tout prendre, le point où nous en sommes, touchant l'affection du choléra des poules, avec cette différence, néanmoins, différence considérable, que nous savons que notre vaccin, à nous, est un être vivant. Jenner reconnut bientôt qu'il pouvait se passer du cow-pox de la vache et faire passer le vaccin de bras à bras. Nous pouvons faire une tentative analogue, en faisant passer notre microbe, être vivant, de culture en culture. Reprendra-t-il une virulence très-active, ou conservera-t-il sa virulence discrète? Pour étonnantes qu'elles puissent paraître, les choses arrivent conformément à cette seconde supposition : la virulence, du moins dans le petit nombre de cultures successives que j'ai tentées, ne s'est pas exaltée, et, en conséquence, on peut croire que nous avons affaire à un véritable vaccin. Bien plus, un ou deux essais sont favorables à l'idée que le virus atténué se conserve tel en passant dans le corps des cochons d'Inde. En sera-t-il de même à la suite de plusieurs cultures et de plusieurs inoculations? Des expériences ultérieures pourront seules répondre à ces questions.

Quoi qu'il en soit, nous possédons aujourd'hui une maladie à parasite microscopique qu'on peut faire apparaître dans des conditions telles, qu'elle ne récidive pas, malgré son caractère parasitaire. En outre, nous connaissons une variété de son virus qui se comporte vis-à-vis d'elle à la manière du vaccin vis-à-vis de la variole.

Avant d'aller plus loin, que l'Académie me permette d'entrer dans une digression fort digne d'intérêt. Il résulte de ce qui précède qu'on peut facilement se procurer des poules malades de l'affection que l'on désigne sous le nom de *choléra des poules*, sans que la mort soit une conséquence nécessaire de la maladie. Cela revient à dire qu'on peut assister à la guérison de tel nombre de ces animaux qu'on voudra. Or, je ne crois pas que la clinique chirurgicale ait jamais rencontré des phénomènes plus curieux que ceux qui se manifestent dans ces conditions de retour à la santé à la suite des inoculations faites dans les gros muscles pectoraux. Le microbe se multiplie dans l'épaisseur du muscle comme il le fait dans un milieu de culture. En même temps le muscle se tuméfie, durcit et blanchit à sa surface comme dans son épaisseur. Il devient tout lardacé, rempli de globules de pus, toutefois sans suppuration. Les éléments histologiques se trompent avec une grande facilité, parce que le microbe qui les imprègne, par îlots nombreux, les altère et les désagrège en se nourrissant d'une partie de leur substance. Je donnerai plus tard des figures coloriées représentant ces curieux désordres qu'entraîne la vie du microbe. Dans les cas de guérison, le parasite est arrêté peu à peu dans son développement et disparaît, en même temps que la partie nécrosée du muscle se rassemble, durcit et se loge dans une cavité dont toute la surface ressemble à celle d'une plaie bourgeonnante de très-bonne nature. La partie nécrosée finit par constituer un séquestre si bien isolé dans la cavité qui le renferme, qu'on le sent sous le doigt, à travers la peau, dans l'intérieur du muscle, et que, par la moindre incision, on peut le saisir avec une pince et l'extraire. La petite plaie faite à la peau se cicatrise tout de suite, et la cavité où le séquestre était logé se remplit peu à peu des éléments réparés du muscle. Je vais placer sous les yeux de l'Académie quelques-unes de ces démonstrations... Mais j'ai hâte de terminer par une explication qui paraîtra, sans nul doute, très-légitime, du fait de la non-récidive de la maladie virulente en question. Considérons une poule très-bien vaccinée par une ou plusieurs inoculations antérieures du virus affaibli. Réinoculons cette poule. Que va-t-il se passer? La lésion locale sera pour ainsi dire insignifiante, relativement à celles que les premières inoculations ont produites. Celles-ci provoquent, la première surtout, une altération si grande du muscle, que d'énormes séquestres se sentent sous les doigts. La cause des différences des effets de ces inoculations paraît résider tout entière dans une grande facilité relative du développement du microbe à la suite des premières inoculations, et pour la dernière, au contraire, dans un développement pour ainsi dire nul ou très-faible et promptement arrêté. La conséquence de ces faits saute aux yeux, si l'on peut ainsi dire; le muscle qui a été malade est devenu, après sa guérison et sa réparation, en quelque sorte impuissant à cultiver le microbe, comme si ce dernier, par une culture antérieure, avait supprimé dans le muscle quelque principe que la vie n'y ramène pas et dont l'absence empêche le développement du petit organisme. Dans ma pensée, cette explication, à laquelle les faits les plus palpables nous conduisent en ce moment, deviendra vraisemblablement générale, applicable à toutes les maladies virulentes.

L'explication que je viens de donner de la non-récidive de la maladie du choléra des poules, paraîtra d'autant plus plausible, que si après trois ou quatre jours d'ensemencement du microbe dans un milieu de culture on vient à filtrer à froid ce dernier, à limpidité parfaite, et qu'on le réensemence après plusieurs jours d'épreuves de sa limpidité à une température de 30 degrés, toute culture est devenue impossible. Cependant le poids du microbe formé tout d'abord était impondérable. Chose remarquable, ce liquide filtré devenu stérile est loin de garder cette stérilité vis-à-vis d'autres organismes microscopiques; par exemple, il cultive la bactéridie charbonneuse, et cela permet de comprendre comment un organisme dans lequel une maladie virulente ne récidive plus est propre néanmoins à contracter une maladie virulente d'une autre nature. Il serait facile de donner le charbon à des poules, vaccinées pour le choléra des poules.

Il me semblerait superflu de signaler les principales conséquences des faits que je viens d'avoir l'honneur d'exposer devant l'Académie. Il en est deux cependant qu'il n'est peut-être pas sans utilité de mentionner. C'est, d'une part, l'espoir d'obtenir des cultures artificielles de tous les virus ; de l'autre, une idée de recherche des virus vaccins des maladies virulentes qui ont désolé à tant de reprises et désolent encore tous les jours l'humanité, et qui sont une des grandes plaies de l'agriculture dans l'élevage des animaux domestiques.

C'est un devoir et un plaisir pour moi d'ajouter en terminant que, dans ces délicates et longues études, j'ai été assisté avec beaucoup de zèle et d'intelligence par MM. Chamberland et Roux.

M. Pasteur met sous les yeux de l'Académie :

1° Une poule morte la nuit précédente, du choléra des poules. Tout le muscle pectoral du côté droit est durci, tuméfié, blanc sur toute la surface, lardacé dans toute son épaisseur. M. Pasteur affirme, et rien n'est plus facile, par la méthode des cultures, que d'en donner la preuve, qu'en une quelconque de ses parties il est pétri du microbe infectieux. Le muscle du côté opposé, relativement déprimé, montre dans toute son épaisseur et à sa surface l'aspect d'un muscle sain. Le sang des vaisseaux sanguins qui le parcourent contient cependant beaucoup de microbe. Un peu de sérosité œdémateuse recouvre le muscle malade. Si l'on découvre le cœur, la plèvre se montre remplie de sérosité contenant le microbe. Il y a péricardite intense dans la maladie.

2° Une poule morte pendant le trajet du laboratoire à l'Académie. Elle est ouverte. Elle offre également le muscle pectoral tuméfié, blanc, lardacé dans toute son épaisseur. Les deux poules précédentes avaient été inoculées, la première le 7 février, et la seconde le 9.

3° Une poule en voie de guérison avec un long et fort séquestre qu'on sent sous le doigt dans l'épaisseur du muscle. On la sacrifie séance tenante. Le muscle a l'aspect sain, mais en faisant une incision dans sa longueur on trouve un séquestre d'un poids de 6 à 8 grammes, libre dans une cavité dont toute la surface rappelle celle d'une plaie de très-bonne nature, bourgeonnante, qui place le séquestre en voie d'absorption et d'élimination. La poule avait été inoculée trois semaines avant.

4° Une poule inoculée il y a six semaines, puis il y a un mois, et qui a été réinoculée il y a trois jours. Elle a été très-bien *vaccinée* par les deux premières inoculations qui, l'une et l'autre, ont produit une lésion locale considérable dont on voit la trace par des débris de séquestre d'un poids insignifiant, d'un demi-gramme environ, séquestres qui ont été antérieurement considérables, chacun de plusieurs grammes, ce dont on pouvait juger par leur grosseur sous les doigts. Il sont maintenant peu éloignés d'une résorption complète.

Quant à la dernière inoculation d'il y a trois jours, elle ne s'accuse que par une tache à peine perceptible sur la peau, dans la région du muscle sain et réparé. En incisant ce muscle on trouve, à 2 ou 3 millimètres de profondeur, un séquestre déjà isolé, qui n'a pas un poids supérieur à un demi-centigramme. Bref, le développement du microbe à la suite de cette dernière inoculation n'a guère été plus sensible dans ses effets que si on avait inoculé le microbe porté à 50 ou 100 degrés, tué et non cultivable ; car une température même inférieure à 50 degrés lui enlève toute vitalité.

5° M. Pasteur fait toucher aux membres présents qui entourent le Bureau le séquestre d'une poule très-bien portante, vaccinée. Une incision faite à la peau permet d'introduire des pinces avec lesquelles on saisit le séquestre que l'on retire. La plaie faite par l'incision sera cicatrisée demain. — La santé de la poule ne paraît pas être le moins du monde intéressée par l'opération.

II

## Sur le choléra des poules — Études des conditions de la non-récidive de la maladie, et de quelques autres de ses caractères.

Par M. L. Pasteur (1).

Dans la communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie, au mois de février dernier, j'ai annoncé, entre autres résultats, que le choléra des poules était produit par un parasite microcospique; qu'il existait un virus atténué de cette maladie; qu'enfin, une ou plusieurs inoculations de ce virus atténué peuvent préserver ces animaux des atteintes mortelles d'une inoculation ultérieure (2). Par les liaisons frappantes que notre étude offre avec les effets de la vaccine et de la variole humaines, il y a un interêt majeur à savoir si l'immunité dont il s'agit peut être absolue, non seulement pour les régions du corps qui ont subi l'inoculation préventive, mais quel que soit le point inoculé, quel que soit le mode d'introduction de la maladie, quelle que soit la réceptivité de l'animal (3).

Afin d'expliquer plus clairement et plus brièvement les résultats dont j'ai à rendre compte, qu'il me soit permis d'employer le mot *vacciner* pour exprimer le fait de l'inoculation à une poule du virus atténué. Cette convention étant admise, je pourrai dire, sur la foi de nombreuses expériences, que les effets de la vaccination sont variables avec les poules; que certaines résistent à un virus très virulent à la suite d'une inoculation préventive du virus atténué; que d'autres exigent deux inoculations préventives et même trois; que, dans tous les cas, toute inoculation préventive a son action propre, parce qu'elle prévient toujours dans une certaine mesure; qu'en un mot, on peut vacciner à tous les degrés et qu'il est toujours possible de vacciner d'une façon complète, c'est-à-dire d'amener la poule à ne plus pouvoir recevoir aucune atteinte du virus le plus virulent.

Je porterai plus sûrement la conviction dans les esprits, si j'indique brièvement la marche et les résultats des expériences de démonstration.

Je prends quatre-vingts poules neuves. — J'appelle de ce nom les poules qui n'ont jamais eu la maladie du *choléra des poules*, ni spontanée, ni communiquée. — A vingt d'entre elles j'inocule le virus très virulent; les vingt périssent. Des soixante qui restent, j'en distrais encore vingt et je les inocule par une seule piqûre, à l'aide du virus le plus atténué que j'ai pu obtenir (4). Aucune ne meurt. Sont-elles vaccinées pour le virus très virulent? Oui,

---

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine.* Séance du 27 avril 1880, p. 390, et séance de l'Académie des sciences du 26 avril 1880, p. 952.

(2) MM. Moritz et Perroncito, et M. Toussaint lui-même, quoiqu'il ait été plus loin que ses devanciers, avaient laissé indécise la question du parasitisme de cette maladie. Je me suis exprimé différemment dans ma précédente note; mais j'ai reconnu depuis que M. Toussaint n'avait pu obtenir des cultures successives dans l'urine neutre, mérite que, du reste, il ne s'attribue pas; toutefois, il a celui de les avoir tentées.

(3) Ce que j'ai entendu raconter, ce que j'ai lu de la vaccine humaine et ce que je puis inférer de mes expériences sur le choléra des poules, me portent à croire que la vaccine préserve rarement au *maximum*. Quel est, en effet, le vaccinateur qui oserait sans crainte exposer ses vaccinés à une épidémie meurtrière de variole? On cite même bon nombre de personnes vaccinées qui ont eu la variole et chez lesquelles la vaccine s'est montrée ensuite efficace, qui ont repris la variole et qui ont eu trois fois cette affection. Je rapporterai ici textuellement une Note manuscrite que M. le docteur Brouardel a eu l'obligeance de me remettre tout récemment :

« M^me^ C. D., vaccinée dans son enfance, vient à trente ans habiter Passy. Elle était grêlée à la suite d'une variole survenue après son mariage, c'est-à-dire vers vingt ou vingt-deux ans.

« Le docteur Ch. Martin la soigna en 1868 d'une nouvelle variole confluente. Cette dame vint habiter Paris, rue de la Sorbonne, en 1869. Je la vaccinai avec succès en 1870. En 1874, nouvelle variole qui ne suppura pas; par conséquent *varioloïde*.

« En 1877, cette dame quitta Paris pour Coutances. »

En résumé, deux vaccines et trois varioles dont deux confluentes!

(4) Car il y a des degrés dans l'atténuation comme il y en a dans la virulence, double circonstance dont j'espère donner ultérieurement la véritable interprétation.

mais seulement un certain nombre d'entre elles. En effet, si sur ces vingts poules je pratique l'inoculation du virus le plus virulent, six ou huit, par exemple, tout en étant malades, ne mourront pas, contrairement à ce qui a eu lieu pour les vingt premières poules neuves, dont vingt pour vingt ont péri. Je distrais de nouveau du lot primitif vingt poules neuves que je vaccine par deux piqûres appliquées successivement après un intervalle de sept ou huit jours. Seront-elles vaccinées pour le virus très virulent? Afin de le savoir, réinoculons-les par ce virus. Cette fois-ci, contrairement aux résultats de la deuxième expérience, ce n'est plus six ou huit qui ne mourront pas, mais douze ou quinze. Enfin, si je distrais encore vingt poules du lot primitif et que je les vaccine successivement par le virus atténué, non pas une fois, mais trois ou quatre, la mortalité par l'inoculation du virus très virulent, la maladie même, seront nulles. Dans ce dernier cas les animaux sont amenés aux conditions de ceux qui ne contractent jamais le choléra des poules.

« Quant à la cause de la non-récidive, on ne peut se défendre de l'idée que le microbe, auteur de la maladie, trouve dans le corps de l'animal un milieu de culture, et que pour satisfaire aux actes de sa vie propre, il altère ou détruit, ce qui revient au même, certaines matières, soit qu'il les élabore à son profit, soit qu'il les brûle par l'oxygène qu'il emprunte au sang.

« Lorsque l'immunité complète est atteinte, on peut inoculer le microbe le plus virulent dans des muscles quelconques sans produire le moindre effet, c'est-à-dire que toute culture est devenue impossible dans ces muscles. Ils ne contiennent plus d'aliments pour le microbe.

« On ne peut rendre l'impression que l'on éprouve à la vue de ces phénomènes. Voici vingt poules qui n'ont jamais subi les atteintes de la maladie : je les inocule au muscle pectoral par le virus très virulent, ou plutôt au muscle de la cuisse, afin de suivre plus commodément les effets de la piqûre infectueuse. Le lendemain, toutes les poules sont couchées, très boiteuses, saisies d'un profond sommeil; le muscle inoculé est énorme, tout lardacé dans son intérieur, rempli à profusion du parasite. Puis d'heure en heure la mort frappe tantôt une des poules tantôt une autre. En quarante-huit heures les vingt poules ont péri. Voici d'autre part vingt poules préalablement vaccinées au *maximum*, inoculées à la même heure que les précédentes, à la même place, par le même virus, employé en même quantité; le lendemain ou le surlendemain toutes sont vives, alertes, mangent, gloussent; les coqs chantent; c'est le mouvement, cest la vie dans toute la plénitude de la santé, et les muscles de la cuisse dans la région inoculée ne présentent rien d'anormal. Souvent même on n'aperçoit pas la trace de la piqûre, et cet état de santé est durable.

« Mais cette suppression de la possibilité de culture du parasite dans les muscles n'est-elle pas propre seulement à ceux des muscles qui ont reçu les inoculations préventives? Il importe donc de rechercher ce qui arriverait en faisant pénétrer le virus mortel, soit par le système sanguin, soit par les voies digestives. J'ai pris dix poules vierges de toute inoculation, et dix autres vaccinées au *maximum*; à toutes, le virus le plus virulent a été injecté dans la jugulaire. Les dix premières poules sont mortes rapidement, plusieurs déjà après vingt-quatre heures. Les dix poules vaccinées ont guéri, au contraire, sans avoir été malades, si ce n'est d'une manière peu accusée, à cause de l'incision à la peau et à la jugulaire. Le sang lui-même était donc *vacciné*, si l'on peut s'exprimer ainsi, c'est-à-dire que les cultures préventives lui avaient enlevé ses matériaux de culture pour le microbe. »

Et quelles seraient les suites de l'introduction de la maladie par les voies digestives? Essayons de provoquer une épidémie analogue à celles qui frappent les basses-cours, à l'aide de repas souillés par la présence du parasite. Le 11 mars, je réunis dans le même local douze poules, achetées aux Halles le matin, avec douze autres vaccinées préalablement *au maximum*. Chaque jour jedonne à ces vingt-quatre poules un repas de muscles malades d'une poule morte du microbe. Les jours suivants, la maladie et la mortalité s'accusent parmi les douze poules non vaccinées, qu'on distingue au milieu des autres, parce qu'on a eu le soin de passer à travers des crêtes des *vaccinées* un fil de platine. Le 26 mars on met fin à l'expérience : sept poules non vaccinées ont succombé, et l'autopsie

a montré, à n'en pas douter, que le mal s'est insinué, soit par les premières voies digestives, soit et le plus souvent par les intestins, généralement très enflammés et quelquefois ulcérés sur une grande longueur, d'ordinaire dans la portion qui suit le gésier, rappelant par leurs lésions celles de la fièvre typhoïde (1). Les cinq autres poules non vaccinées sont malades, une de la façon la plus grave (2). Des douze vaccinées pas une n'est morte, et aujourd'hui toutes vivent encore et sont bien portantes.

Nous pouvons résumer comme il suit les résultats que je viens d'exposer.

C'est la vie d'un parasite à l'intérieur du corps qui détermine la maladie appelée vulgairement *choléra des poules* et qui amène la mort.

Du moment où cette culture n'est plus possible dans la poule, la maladie ne peut apparaître. Les poules sont alors dans l'état constitutionnel des animaux que le *choléra des poules* n'atteint jamais. Ces derniers animaux sont comme *vaccinés* de naissance pour cette maladie, parce que l'évolutien fœtale n'a pas introduit dans leur corps des aliments propres à le vie du microbe, ou que ces matières nutritives ont disparu dans le jeune âge.

Certes, on n'a pas lieu de trop s'étonner qu'il y ait des constitutions tantôt aptes tantôt rebelles aux inoculations, c'est-à-dire aux cultures de certains virus, lorsque, comme je l'ai annoncé dans ma première note, on voit le bouillon de levûre de bière préparé exactement comme le bouillon de muscles de poules, se montrer absolument impropre à la culture du parasite du *choléra des poules*, tandis qu'il se prête à merveille à la culture d'une multitude d'espèces microscopiques, notamment de la bactéridie charbonneuse.

L'explication à laquelle les faits nous conduisent, tant de la résistance constitutionnelle de certains animaux que de l'immunité que créent chez les poules des inoculation préventives, n'a rien non plus que de naturel, quand on considère que toute culture, en général, modifie le milieu où elle s'effectue : modification du sol, s'il s'agit des plantes ordinaires, modifications des plantes ou des animaux, s'il s'agit de leurs parasites; modifications de nos liquides de culture, s'il s'agit des mucédinées, des vibrioniens ou des ferments. Ces modifications se manifestent et se caractérisent par cette circonstance que des cultures nouvelles des mêmes espèces dans ces milieux deviennent promptement difficiles ou impossibles. Que l'on ensemence du bouillon de poule avec le microbe du *choléra*, et qu'après trois ou quatre jours on filtre le liquide pour éloigner toute trace du microbe; qu'en dernier lieu on ensemence de nouveau le liquide filtré par ce parasite : celui-ci se montrera tout à fait impuissant à reprendre le plus faible développement. D'une parfaite limpidité après sa filtration, le liquide garde indéfiniment cette limpidité.

Comment ne pas être porté à croire que, par la culture dans la poule du virus atténué, on place le corps de celle-ci dans l'état de ce liquide filtré qui ne peut plus cultiver le microbe? La comparaison peut se poursuivre plus loin encore, car si l'on filtre du bouillon en pleine culture de microbe, non pas le quatrième jour de la culture, mais le second, le liquide filtré sera encore apte à cultiver de nouveau le microbe, quoique avec moins d'énergie qu'au début. On comprend ainsi qu'après une culture du microbe atténué dans le corps de la poule on puisse ne pas avoir enlevé dans toutes les parties de son corps les aliments du microbe. Ce qui en reste permettra donc une nouvelle culture, mais également dans une mesure plus discrète. C'est l'effet d'une première *vaccine*. Des inoculations subséquentes enlèveront progressivement tous les matériaux de culture du parasite. En conséquence, par l'action du mouvement circulatoire, un moment viendra forcément où toute culture nouvelle sur l'animal restera stérile. C'est alors que la maladie ne pourra récidiver et que le sujet sera tout à fait vacciné. On pourrait s'étonner qu'une première culture de virus atténué s'arrête avant que les matières

(1) Le sang est rempli du microbe, et les organes internes sont couverts assez fréquemment de pus et de fausses membranes, principalement du côté des anses intestinales, par où le microbe paraît avoir visiblement pénétré.

(2) Elle est morte le 8 avril; une autre, le 23 avril; trois se sont guéries. En tout, neuf mortes sur douze. Les mortes du 8 et du 23 avril avaient le sang contenant le microbe et dans l'abdomen des suites de péritonite accusées par des fausses membranes sur les intestins, etc.

nutritives du microbe soient épuisées. Mais il ne faut pas oublier que le microbe, être aérobie, n'est pas du tout, dans le corps de l'animal, dans les mêmes conditions que dans un milieu artificiel de culture. Ici pas d'obstacle à sa multiplication ; dans le corps, au contraire, il est sans cesse en lutte avec les cellules des organes, cellules qui, elles aussi, sont des êtres aérobies, toujours prêts à s'emparer de l'oxygère.

Est-ce bien là néanmoins la seule explication possible des phénomènes ! Non à la rigueur. On peut se rendre compte des faits de non-récidive en admettant que la vie du microbe, au lieu d'enlever et de détruire certaines matières dans le corps des animaux, en ajoute, au contraire, qui seraient pour ce microbe un obstacle à un développement ultérieur. L'histoire de la vie des êtres inférieurs, de tous les êtres en général, autorise une telle supposition. Les excrétions nées du fonctionnement vital peuvent s'opposer à un fonctionnement vital de même nature. Dans certaines fermentations, on voit des produits antiseptiques prendre naissance pendant et par la fermentation même, et mettre fin à la vie active des ferments et aux fermentations longtemps avant l'achèvement de celles-ci. Dans les cultures de notre microbe, il pourrait y avoir formation de produits dont la présence expliquerait à la rigueur la non-récidive et la vaccination.

Nos cultures artificielles du parasite vont encore nous permettre de contrôler cette hypothèse. Préparons une culture artificielle du microbe, et, après l'avoir fait évaporer à froid et dans le vide, ramenons-la à son volume primitif au moyen d'un bouillon de culture. Si l'extrait contient un poison pour la vie du microbe, et si telle est la cause de la non-culture possible du liquide filtré, l'ensemencement du nouveau milieu devra être stérile. Or, il n'en est rien, On ne peut donc croire que pendant la vie du parasite apparaissent des substances capables de s'opposer à son développement ultérieur. Cette observation corrobore l'opinion à laquelle nous avons été conduits tout à l'heure sur les causes de la non-récidive de certaines maladies virulentes.

Au sujet des propriétés de ces extraits de culture artificielle du choléra des poules (1), une question se présente. Nous venons de démontrer que ces extraits ne renferment pas de substances capables d'empêcher la culture du microbe. Mais n'en contiendraient-il pas qui seraient propres à *vacciner* les poules? J'ai préparé une culture dont le volume n'était pas moindre de 120 centimètres cubes. Filtrée et évaporée à froid, toujours par des manipulations incapables d'altérer sa pureté, cette culture a laissé un extrait qui a été redissous par 2 centimètres cubes d'eau pure, qu'on a injectés ensuite en totalité sous la peau d'une poule neuve. Quelques jours après, la poule, inoculée par un virus très virulent, a pris le choléra et est morte dans les conditions ordinaires des poules *non vaccinées*.

Ce genre d'expériences conduit à une observation aussi nouvelle que curieuse sous le rapport pathologique.

Lorsqu'on injecte sous la peau d'une poule neuve en très bonne santé l'extrait d'une culture filtrée du microbe, correspondant à un développement très abondant du parasite, la poule, après un désordre nerveux qui se dissipe en un quart d'heure et quelquefois se manifeste simplement par une respiration un peu haletante et un mouvement du bec qui s'ouvre et se referme à courts intervalles; la poule, dis-je, prend la forme en boule, reste immobile, refuse de manger, et éprouve une tendance au sommeil des plus prononcées, comme dans le cas de maladie par inoculation du microbe. La seule différence consiste en ce que le sommeil est plus léger que dans la maladie réelle : la poule se réveille au moindre bruit. Cette somnolence dure environ quatre heures; après quoi la poule redevient alerte, porte la tête haute, mange et glousse comme si de rien n'était (2).

---

(1) Cette fin du Mémoire, communiquée à l'Académie de médecine, le 27 avril, n'a été donnée à l'Académie des sciences que le 3 mai.

(2) Voici la suite des observations dans une des expériences :

Le 4 mars, à dix heures et demie, on inocule sous la peau d'une poule neuve l'extrait d'une culture achevée du microbe du choléra des poules, d'un volume de 120 centimètres cubes. Après quelques instants de respiration haletante, la langue s'agite dans le bec ouvert. Au bout d'un quart d'heure environ se manifeste déjà la tendance au sommeil. Le bec est fermé; la poule calme, immobile, un peu en boule. Elle ferme

J'ai reproduit plusieurs fois cette expérience en observant les mêmes faits, et comme dans chaque épreuve j'avais eu le soin de vérifier qu'un extrait de bouillon pur qui n'a pas cultivé de microbe ne donne lieu à aucune manifestation analogue, j'ai acquis la conviction que pendant la vie du parasite il se fait un narcotique ou un stupéfiant, et que c'est ce narcotique qui provoque le symptôme morbide si prononcé du sommeil dans le choléra des poules.

Par les actes de sa nutrition, le microbe fait la gravité de la maladie et amène la mort. On peut aisément le comprendre. Le microbe, par exemple, est aérobie ; il absorbe pendant sa vie de grandes quantités d'oxygène et il brûle beaucoup des principes de son milieu de culture; ce dont il est facile de s'assurer en comparant les extraits du bouillon de poule avant et après la culture du petit organisme. Tout annonce que cet oxygène nécessaire à la vie, il le prend aux globules sanguins, à travers les vaisseaux ; et la preuve en est que pendant la vie, et souvent encore lors des approches de la mort, on voit la crête des animaux malades devenir violacée, alors que le microbe n'existe pas encore dans le sang, ou en quantité si faible qu'il échappe à l'observation microscopique. Ce genre d'asphyxie serait un des traits les plus curieux de la maladie qui nous occupe, s'il était prouvé qu'il ne peut être attribué à une circulation rendue difficile par la maladie elle-même.

Quoi qu'il en soit, l'animal meurt par les désordres profonds qu'amène la culture du parasite dans son corps, par la péricadite et autres épanchements séreux, par les altérations dans les organes internes, par l'asphyxie ; mais l'acte du sommeil correspond à un produit né pendant la vie du microbe, agissant sur les centres nerveux. L'indépendance des deux effets dans les symptômes de la maladie est établie encore par cette circonstance que l'extrait d'une culture filtrée du microbe endort également les poules vaccinées au *maximum*. Cependant je devrai m'efforcer d'isoler le narcotique, rechercher si, à certaine dose, il ne peut provoquer la mort, et voir si, dans ce cas, la mort serait accompagnée des désordres internes de la maladie ordinaire.

Ces faits provoqueront sans nul doute les méditations des pathologistes.

Malgré la longueur, peut-être exagérée déjà, de cette lecture, que l'Académie veuille bien me permettre de lui signaler brièvement quelques autres particularités de la maladie du *choléra des poules*.

Cette maladie, nous le savons, est terrible et rapidement mortelle, surtout par les suites d'une inoculation directe de son microbe. Il est donc assurément fort remarquable qu'elle se présente quelquefois, ainsi que nous allons le constater, à l'état chronique ; on voit, en effet, dans certains cas, des poules inoculées qui, après avoir été malades, ne meurent pas et éprouvent, au contraire, comme une guérison relative. Toutefois elles mangent peu, deviennent souvent anémiques, ce que prouve la décoloration de leur crête, maigrissent de plus en plus et finissent par succomber après des semaines et des mois de langueur. Ce fait n'aurait qu'une importance secondaire, si dans ces singulières circonstances il

---

les yeux, les rouvre au moindre bruit, puis les referme. Quelquefois la tête s'affaisse par le sommeil. Si on la touche à peine, elle se réveille, devient vive, étonnée ; puis bientôt la tendance au sommeil la reprend.

*Midi.* — Même état; elle refuse de manger. Elle est très-somnolente. La tête tombe pendant que les yeux sont fermés, mais toujours le moindre bruit la réveille. Elle a l'attitude des poules malades : un peu en boule et la queue tombante. Je place à côté d'elle, dans une cage voisine, une poule inoculée la veille, déjà bien malade et qui sera morte le lendemain. On ne saurait dire quelle est la plus malade. Cependant la malade de la maladie réelle a le sommeil un peu plus profond.

*Une heure et demie.* — Toujours endormie, si peu qu'elle soit laissée tranquille. Tête tombante ; corps en boule, immobile ; ne mangeant pas, mais toujours réveillée par le moindre bruit.

*Deux heures.* — Même état ; quelquefois elle lève tout à coup la tête, ouvre les yeux comme si elle sortait d'un rêve.

*Trois heures.* — Elle reprend de la vivacité. Elle commence à manger. Elle a la tête haute, l'aspect des poules les mieux portantes. Plus de somnolence. Elle fait la toilette de ses plumes. Tout est fini.

Rien de particulier dans la soirée et les jours suivants. Santé parfaite. L'effet de l'injection hypodermique a duré environ quatre heures.

n'arrivait, le plus souvent, que le microbe se retrouve dans le corps au moment de la mort, preuve manifeste que le parasite était conservé dans l'animal depuis la dernière inoculation, toujours présent, toujours actif, mais dans une mesure très-discrète, puisqu'il n'amène la mort que tardivement. Il se trouve logé, sans doute, dans quelque partie *vaccinée*, impropre par cela même à une culture facile. Les poules vaccinées, principalement, offrent ce genre de maladie qui, à vrai dire, n'est pas fréquent. On pourrait croire que dans ces conditions il doit y avoir transformation du virus virulent en virus atténué; ce serait une erreur. Dans les cas dont je parle la virulence du microbe est tout au contraire exaltée, ce dont on peut s'assurer en le faisant sortir du sang de la poule morte par la voie des cultures, et en l'inoculant ensuite à des poules neuves.

De tels faits aideront à comprendre la possibilité de ces longues incubations de virus, celui de la rage, par exemple, qui, après avoir existé longtemps dans le corps, en quelque sorte à l'état latent, manifestent tout à coup leur présence par la virulence la plus accentuée et la mort.

N'éclaireront-ils pas également la pathologie humaine? Hélas ! combien de fois ne voit-on pas les maladies de l'ordre des maladies virulentes, telles que la rougeole, la scarlatine, la fièvre typhoïde, avoir des suites graves, de très longue durée, souvent inguérissables ! Les circonstances que je viens de mentionner sont de même nature, mais ici nous touchons du doigt leur véritable cause.

Je finis par la constatation d'une autre particularité qui ne mérite pas à un moindre degré les méditations des hommes de l'art.

Dans des poules très bien vaccinées, très bien portantes, il apparaît quelquefois, sur tel ou tel point du corps, un abcès rempli de pus qui n'amène aucun trouble dans la santé de l'animal. Il est remarquable que cet abcès soit encore dû au microbe du choléra, qui s'y conserve comme dans un vase, ne pouvant se propager, sans nul doute parce que la poule est vaccinée. On peut le retirer du pus de l'abcès par la culture ou par l'inoculation à des poules neuves, qu'il tue après s'être abondamment développé dans la région inoculée, à la manière ordinaire. Ces faits rappellent de tout point les abcès des cochons d'Inde dont j'ai parlé dans ma précédente communication, et en donnent une explication rationnelle. Il est très-vraisemblable que les muscles des cobayes cultivant le microbe plus lentement, plus difficilement que ceux des poules, le mal se borne à un abcès et la guérison devient possible.

Je craindrais d'abuser des moments de l'Académie si je ne bornais là cet exposé. Le sujet est si vaste et si fécond que je lui demande de vouloir bien me permettre de renvoyer à des lectures prochaines le compte rendu d'autres observations, auxquelles je joindrai celles que je vais de nouveau recueillir. « On ne donnerait jamais rien au public, « a dit Lavoisier, si l'on attendait d'avoir atteint le bout de la carrière qui se présente suc- « cessivement et qui paraît s'étendre à mesure qu'on avance pour la parcourir. » Aussi bien n'est-il pas sans utilité pour moi que les jugements des hommes compétents m'éclairent ou m'obligent à un contrôle qui ne pourra que fortifier et agrandir ces recherches.

---

## III

## De l'extension de la théorie des germes à l'étiologie de quelques maladies communes (1).

Par M. L. Pasteur.

---

Au moment où je me suis trouvé engagé dans les études qui m'occupent présentement, je cherchais à étendre la théorie des germes à certaines maladies communes. Quand pourrai-je revenir à ces derniers travaux? Dans mon désir de les voir compléter par

---

(1) Séance de l'Académie des sciences du 3 mai, p. 1033, et de l'Académie de médecine du 4 mai, p. 435.

ceux dont ils tenteraient l'activité, je prends la liberté de les présenter au public dans l'état où ils se trouvent.

I. Sur les furoncles. — Au mois de mai 1879, une des personnes qui travaillent dans mon laboratoire eut de nombreux furoncles se produisant à courts intervalles, tantôt sur un point du corps, tantôt sur un autre.

Toujours préoccupé de l'idée du rôle immense des êtres microscopiques dans la nature, je me demandai si le pus des furoncles ne contiendrait pas un de ces organes dont la présence, le développement et le transport fortuit ici ou là dans l'économie après qu'une porte lui en aurait été ouverte provoqueraient l'inflammation locale, la formation du pus et expliqueraient la récidive du mal pendant un temps plus ou moins long. Il était facile de mettre cette idée à l'épreuve de l'observation.

M. Pasteur cite alors cinq observations de malades atteints de furoncles, dont le pus, ensemencé dans le bouillon de muscle de poules et le bouillon de levûre, a donné lieu au développement de petits points sphériques, réunis par couples à deux grains, rarement à quatre, mais fréquemment associés en petits amas. Le sang de ces malades, ensemencé de même, est demeuré stérile.

En résumé, il paraît certain que tout furoncle renferme un parasite microscopique aérobie et que c'est à lui que sont dues l'inflammation locale et la formation du pus qui en est la conséquence.

Les liquides de culture du petit organisme inoculé sous la peau à des lapins et à des cobayes font naître des abcès, en général, peu volumineux et qui guérissent promptement. Aussi longtemps que la guérison n'est pas achevée, on peut retirer du pus de ces abcès l'organisme microscopique qui les a formés. Il est donc vivant, se développant; mais sa propagation à distance n'a pas lieu. Les cultures dont je parle, injectées en petite quantité dans la jugulaire des cochons d'Inde, ont montré que le petit organisme ne se cultivait pas dans le sang. Le lendemain de l'injection, on ne les retrouve pas, même par la voie des cultures. D'une manière générale, je dois faire observer que les parasites aérobies ont quelque peine à se cultiver dans le sang tant que les globules de celui-ci sont en bon état physiologique. J'ai toujours pensé que cette circonstance s'expliquait par une sorte de lutte entre l'affinité pour l'oxygène des globules du sang et celle qui est propre au parasite dans ses cultures. Tant que les globules du sang l'emportent, c'est-à-dire s'emparent de tout l'oxygène, la vie et la multiplication du parasite deviennent très difficiles ou impossibles. Il est alors facilement éliminé ou digéré, si l'on peut dire ainsi. Maintes fois j'ai été témoin de ces faits dans l'affection charbonneuse et même dans celle du choléra des poules, maladies qui relèvent l'une et l'autre de la présence d'un parasite aérobie.

La culture du sang de la circulation générale, dans les expériences précédentes, s'étant toujours montrée stérile, il semblerait que, dans l'état de diathèse furonculeuse, le petit organisme des furoncles n'existe pas dans le sang. Qu'il ne s'y cultive pas par la raison que je viens de dire et qu'il n'y soit pas abondant, cela est de toute évidence; mais de la stérilité des cultures que je rappelle (au nombre de cinq seulement), il ne faudrait pas conclure d'une manière absolue que le petit parasite n'est pas, à un moment ou à un autre, charrié par le sang et transporté d'un furoncle où il est en voie de développement sur un autre point du corps où il peut fortuitement s'arrêter, se cultiver et former un nouveau furoncle. Je suis persuadé que si, dans la diathèse furonculeuse, on pouvait mettre en culture, non pas une gouttelette de sang de la circulation générale, mais quelques grammes ou davantage, on réussirait souvent à avoir des cultures fécondes. Dans le grand nombre d'expériences que j'ai faites sur le sang des poules atteintes du choléra, j'ai eu la preuve, à diverses reprises que, au moment où le petit parasite de cette affection commence à exister dans le sang, des cultures répétées de gouttelettes de ce sang prises mêmes dans un seul organe, le cœur par exemple, ne se montrent pas toutes également fécondes, ce qui se conçoit aisément. Une fois même il est arrivé que de dix poules neuves, inoculées par un sang infectieux, mais qui commençait à peine à être envahi par le microbe, trois moururent et les sept autres n'eurent pas le moindre mal. Le microbe,

en effet, au moment où il commence à pénétrer dans le sang, peut exister par unités dans certaines gouttelettes et pas du tout dans d'autres gouttelettes voisines. Il y aurait donc, suivant moi, une grande utilité, dans un cas de diathàse furonculeuse, à rencontrer un malade qui voulût bien se prêter à de très nombreuses piqûres sur divers points du corps, loin des furoncles formés ou en voie de formation, afin qu'on pût pratiquer une foule de cultures, simultanées ou non, du sang de la circulation générale. Je suis persuadé qu'on rencontrerait parfois des cultures fécondes du petit organisme des furoncles.

II. Sur l'ostéomyélite. — Dans un cas d'ostéomyélite du service de M. Lannelongue, à l'hôpital Sainte-Eugénie, dans lequel ce chirurgien a appliqué plusieurs couronnes de trépan, M. Pasteur a recueilli le pus provenant de la surface de l'os et le pus venant de l'intérieur de ce même os. Ces deux pus, examinés au microscope et cultivés, ont présenté en grande quantité un organisme pareil à l'organisme du pus de furoncle. Ce qui a autorisé M. Pasteur à formuler cette proposition : « L'ostéomyélite est un furoncle de la moelle de l'os. »

III. Sur la fièvre puerpérale. — De sept observations de fièvre puerpérale développée à la Maternité dans le service de M. Hervieux et à l'hôpital Cochin, le liquide des lochies, le pus de la surface de la muqueuse de l'utérus, des trompes des lymphatiques utérins, dans le péritoine, dans les articulations, etc., a été trouvé rempli d'organismes microscopiques de plusieurs sortes. La culture du sang a fourni, dans tous les cas graves, de petits organismes semblables au microbe du furoncle ou à d'autres microbes, tels que le vibrion pyogénique. Le sang de ces malades, ensemencé dans les liquides de culture, a fourni également des organismes microscopiques.

Que l'Académie me permette de terminer en soumettant à son appréciation quelques vues préconçues que je suis très-disposé à considérer comme des inductions légitimes des faits que je viens d'avoir l'honneur de lui communiquer.

On range sous l'expression de *fièvre puerpérale* des maladies très-variées, mais toutes paraissent être la conséquence du développement d'organismes communs qui, par leur présence, infectent le pus naturellement formé à la surface des parties blessées, et qui, de là, se répandent, sous une forme ou sous une autre, par telle ou telle voie, sang ou lymphatiques, dans telle ou telle partie du corps, et y déterminent des formes morbides variables avec l'état de ces parties, avec la nature des parasites et la constitution générale des sujets. Quelle que soit cette constitution, ne semble-t-il pas qu'en s'opposant à la production de ces organismes parasitaires vulgaires la guérison pourrait avoir lieu dans tous les cas, excepté peut-être lorsque le corps renfermerait déjà, avant l'accouchement, par la présence d'abcès impurs internes ou externes, des organismes microscopiques, comme nous en avons vu ci-dessus un exemple frappant (cinquième observation). La méthode antiseptique me paraît devoir être souveraine dans la grande majorité des cas. Il me semble qu'on devrait, *aussitôt après l'accouchement*, commencer l'application de ces antiseptiques. L'acide phénique peut rendre de grands services, mais il existe un autre antiseptique dont je serais très-disposé à recommander l'usage, c'est l'acide borique en solution concentrée à la température ordinaire, c'est-à-dire à 4 pour 100 environ. Cet acide, dont M. Dumas a fait connaître l'influence singulière sur la vie des cellules, est si peu acide, qu'il est de réaction alcaline pour certains papiers d'épreuve, comme l'a reconnu, il y a bien longtemps déjà, M. Chevreul ; en outre, il n'est pas odorant, comme l'acide phénique, dont l'odeur incommode souvent les malades. Enfin, son innocuité sur les muqueuses, notamment sur la muqueuse vésicale, a été et est tous les jours éprouvée dans les hôpitaux de Paris. Voici à quelle occasion on s'en est servi pour la première fois. L'Académie se souviendra peut-être que j'ai soutenu devant elle, et le fait n'a jamais été démenti, que les urines ammoniacales sont toujours produites par un organisme microscopique, tout à fait semblable, à plusieurs égards, à l'organisme des furoncles. Ultérieurement, dans un travail fait en commun avec M. Joubert, nous avons reconnu que la solution d'acide borique était facilement mortelle pour cet organisme. Dès lors, et depuis l'an-

née 1877, j'ai engagé M. le docteur Guyon, chargé de la clinique des maladies des voies urinaires à l'hôpital Necker, à essayer les injections d'une solution d'acide borique dans les affections de la vessie. Je tiens de cet habile praticien qu'il en a obtenu et qu'il en obtient tous les jours de très-bons résultats. Il m'a confié même qu'il ne faisait pas d'opération de lithotritie sans l'emploi de telles injections. Je rappelle ces faits afin de montrer que la solution d'acide borique est inoffensive pour une muqueuse très-délicate, la muqueuse vésicale, et qu'on peut sans inconvénient remplir la vessie de la solution tiède d'acide borique.

« Je reviens aux accouchées. Auprès du lit de chaque malade, n'y aurait-il pas grande utilité de mettre à sa portée la solution concentrée et tiède d'acide borique avec des compresses qu'elle renouvellerait très-fréquemment après les avoir trempées dans la solution, et cela dès après l'accouchement. Ce serait également agir avec prudence que de porter les compresses préalablement, avant de s'en servir, dans un poêle à air chaud à une température de 150 degrés, plus que suffisante pour tuer tous les germes d'organismes vulgaires.

Étais-je suffisamment autorisé à intituler cette communication : *De l'extension de la théorie des germes à l'étiologie de quelques maladies communes?* J'ai exposé les faits comme ils m'ont apparu et j'en ai hasardé des interprétations; mais je ne me dissimule pas que, sur le terrain médical, il est difficile de se soustraire entièrement à des préoccupations subjectives; je n'oublie pas davantage que la médecine et la vétérinaire me sont étrangères. Aussi j'appelle de tous mes vœux les jugements et les critiques. Peu tolérant pour la contradiction frivole ou de parti pris, dédaigneux du scepticisme vulgaire qui érige le doute en système, je tends les bras vers le scepticisme militant qui fait du doute une méthode et dont la règle de conduite a pour devise : « Encore plus de lumière. »

Je me plais de nouveau à reconnaître toute l'utilité des secours que MM. Chamberland et Roux m'ont prêtés au cours des observations dont je viens de rendre compte. Je rappelle également le concours empressé de M. Doléris.

---

## REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

Par M. Adolphe Kopp.

### Préparation synthétique de l'acide formique.

On a transformé de différentes manières l'acide carbonique et l'oxyde de carbone en acide formique. M. Berthelot a montré, dès 1855, que l'oxyde de carbone, chauffé durant plusieurs jours à 100 degrés avec de l'hydrate de potasse humecté d'eau, est absorbé avec production de formiate de potasse. La même réaction a déjà lieu à la température ordinaire, mais elle réclame un temps beaucoup plus long.

MM. Kolbe et Schmidt ont trouvé que des lames minces de potassium sont transformées par de l'oxyde de carbone humide en un mélange de carbonate et de formiate de potasse.

Enfin, d'après M. Maly, l'hydrogène naissant réagit également dans certaines conditions particulières sur les carbonates avec production de formiates.

Les recherches récentes de MM. Merz et Tibiricia montrent que l'oxyde de carbone est absorbé vers 200 degrés par les alcalis caustiques. A la place de la soude caustique, ces chimistes emploient de la chaux sodée, qu'on prépare aussi poreuse que possible. A cet effet, on ajoute lentement de la chaux éteinte à une solution saturée de soude caustique, et la masse est chauffée en agitant jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 5 à 10 pour 100 d'eau.

L'oxyde de carbone doit être humide et la température ne pas dépasser 190 degrés. Au-dessus de cette température, et d'autant plus facilement que celle-ci est plus élevée, le formiate se décompose avec production d'hydrogène et d'acide carbonique.

La chaux sodée, avec 50 pour 100 de soude, est renfermée dans des tubes en U en verre (pour les opérations en grand, on se sert de tubes métalliques) placés dans un bain d'huile.

Lorsque l'oxyde de carbone n'est plus absorbé, on épuise le produit de la réaction par de l'eau bouillante, on acidule avec de l'acide sulfurique, et, par distillation, on retire l'acide formique.

V. Merz et Tibiricia (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, 1880, p. 23).

A la suite de cette communication, M. Lœw fait remarquer que déjà, en 1864, il avait proposé un mode de préparation de l'acide formique, qui, par suite de son bas prix, pouvait devenir industriel. Ce procédé consiste à chauffer durant un temps suffisamment long du sulfure de carbone, de l'eau, avec un excès de limaille de fer à 100 degrés en tubes scellés. Il se forme du sulfure et du formiate de fer, de l'acide carbonique, et, au moins, deux composés de carbone, d'hydrogène et de soufre. L'un de ces deux cristallise.

Lœw (*Ibid.*, p. 324).

---

### Sur un moyen de reconnaître l'alizarine, l'isopurpurine et la flavopurpurine, mélangées, et sur le dosage de l'alizarine.

Le mode de séparation de ces corps se base sur une sublimation fractionnée. L'alizarine sublime déjà à 110 degrés, la flavopurpurine seulement à 160 degrés et l'isopurpurine à 170 degrés; la séparation de l'alizarine du mélange de flavo et d'isopurpurine est chose facile, mais il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit d'isoler ces deux derniers corps.

L'isopurpurine sublime en cristaux rhombiques, la flavopurpurine, par contre, en aiguilles fines, d'un jaune rougeâtre. De plus, l'isopurpurine est presque insoluble dans la benzine, tandis que la flavopurpurine est facilement soluble dans ce dissolvant.

Comme l'alizarine n'est pas décomposée, même à 200 degrés, on peut se servir de ce procédé pour doser l'alizarine dans ces mélanges.

On chauffe entre de grands verres de montre à 140 degrés, durant un temps assez long, l'alizarine commerciale qui doit être dosée, on enlève de temps en temps la partie sublimée qui s'est déposée contre le verre supérieur, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sublimé. Il faudra, pour avoir des nombres réels, débarrasser préalablement l'alizarine commerciale des corps comme l'anthraquinone, l'oxyanthraquinone, les acides anthra et isoanthraflaviques. Schunck et Roemer (*Ibid.*, p. 41).

---

### Sur quelques dérivés azoïques.

Ce travail doit compléter celui de M. Griess sur l'action des corps diazoïques sur les amines, les amides et les phénols.

---

### Azobenzoltrinitroxybenzine.

$$C^6H^5Az = Az - C^6H(AzO^2)^3OH$$

En ajoutant à une solution alcoolique d'acide picrique, par quantités équivalentes, de l'azotate de diazobenzol, et en laissant reposer quelque temps, le liquide se remplit de longues aiguilles brunes qu'il faut séparer rapidement des eaux-mères, car, au contact de celles-ci, elles se décomposent très-vite. Lavé avec de l'alcool froid et séché, ce corps forme de longues aiguilles brunes avec reflet métallique, insolubles dans l'eau froide, difficilement dans l'eau chaude, moins facilement dans l'alcool. Bouilli avec de l'eau, il se décompose avec formation de résines noires et dégagement d'azote.

---

### Azobenzol-pyrogallol.

$$C^6H^5Az = Az - C^6H^2(OH)^3$$

En décomposant une solution alcaline d'une molécule de pyrogallol avec une molécule d'azotate de diazobenzol, la solution se colore en rouge brique, et il se dépose bientôt une poudre rouge qui, lavée, est recristallisée de l'acide acétique cristallisable. Ce corps forme de petites aiguilles rouges, insolubles dans l'eau, facilement dans l'alcool; il colore la soie et la laine en jaune orangé. Stebbins (*Ibid.*, p. 43).

---

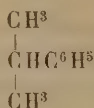
### Nouvelle synthèse du cumol.

La synthèse du cumol, réalisée par M. Gustavson en faisant réagir aussi bien le bromure de propylène normal que celui d'isopropylène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, a remis en question la constitution de ce corps.

Pour trancher la question, il fallait employer une méthode qui ne puisse donner lieu à aucune transposition d'atomes.

M. Liebermann fait agir sur la chlorobenzine $C^6H^5CHCl^2$, diluée de six fois son volume d'éther anhydre, du zinc méthyle, et chauffe douze à quinze heures au réfrigérant ascendant; il distille l'éther et ensuite le résidu avec de la vapeur d'eau. Par fractionnement et en chauffant l'huile obtenue pendant quelque temps au réfrigérant ascendant sur du sodium, on obtient le cumol, bouillant à 152°.5 — 153 degrés.

Le carbure, ainsi préparé, est identique avec celui obtenu par Gerhardt et Cahours : c'est l'isopropylbenzine :




Liebermann (*Ibid.*, p. 45).

---

### Sur le troisième acide anthracène monocarbonique.

Jusqu'à présent, on ne connaissait que deux acides monocarboniques de l'anthracène : l'un obtenu par M. Liebermann, en faisant réagir le sesquichlorure de carbone sur l'anthracène, et qui, par oxydation, se décompose en acide carbonique et en anthraquinone; l'autre, préparé par MM. Liebermann et v. Rath, par distillation de l'acide anthracène sulfureux avec du ferricyanure de potassium, et qui, par oxydation, donne de l'acide anthraquinone carbonique.

Le nouvel acide anthracène monocarbonique a été préparé de l'acide anthracène monosulfureux, obtenu par réduction de l'acide anthraquinone sulfureux au moyen de l'acide iodhydrique, ou bien par l'ébullition durant un temps suffisant de l'anthraquinone sulfite de soude avec de l'eau et de l'amalgame de sodium.

L'anthracène sulfite de soude, purifié par cristallisation et séché à 150 degrés, est distillé, mélangé de son poids de ferrocyanure de potassium bien desséché.

Le nitrile brut forme une masse jaune rougeâtre; il est saponifié avec de la potasse alcoolique. Cette saponification, qui est très-lente, dure quatre à cinq jours. On distille alors l'alcool, épuise le résidu par de l'eau bouillante et la solution filtrée, acidulée, laisse précipiter l'acide anthracène carbonique en flocons jaunes.

Ce produit est composé de deux isomères qui se laissent séparer facilement par de l'eau de baryte, l'un des sels étant facilement soluble déjà à froid, l'autre étant insoluble à froid et difficilement soluble à chaud.

Le premier de ces deux acides ne se forme jamais qu'en très-petite quantité; il forme à peine $^1/_6$ du mélange et est identique avec l'acide anthracène carbonique découvert par MM. Liebermann et v. Rath.

Il donne des sels de baryte et de chaux facilement solubles; la solution des sels alcalins et la solution de l'acide dans l'eau présente une fluorescence bleue magnifique; l'acide sublime sans se décomposer en belles aiguilles orangées; il est facilement soluble dans l'acide acétique à chaud et cristallise de ce dissolvant en aiguilles d'un jaune citron.

Quant à l'acide obtenu du sel de baryte difficilement soluble, il possède une couleur jaune chamois et est moins soluble dans l'acide acétique glacial et l'alcool que son isomère. Il sublime en lamelles ou en aiguilles fusibles sans décomposition et sublimant au-dessus de 280 degrés.

Le sel de soude dont la solution présente une belle fluorescence est assez difficilement soluble dans l'eau froide.

Par oxydation, ce nouvel acide se transforme en acide anthraquinone carbonique $C^{14}H^{7}O^{2}COOH$, fusible à 285 degrés.

C. Liebermann et Bischoff (*Ibid.*, p. 47).

---

## Étude des différents principes contenus dans le goudron animal.

(*Huile animale de Dippel*)

Ce travail complète celui d'Anderson sur ce sujet (1). Les auteurs ont trouvé que la composition de la partie du goudron animal, ne possédant pas de propriétés basiques, diffère beaucoup de celle qui lui était attribuée jusqu'aujourd'hui.

Comme matière première, ils se servent de goudron animal qui, après avoir été distillé à plusieurs reprises, fut traité par des acides et de l'eau, d'où, par conséquent, on avait éloigné les corps basiques. Cette huile fut scindée en fractions distillant de 98 à 150 degrés, de 150 à 220 degrés, de 220 à 260 degrés, et ce qui passe au-dessus de cette température et chacune de ces fractions fut étudié séparément.

Voici la méthode employée pour isoler les différents principes constituants, en tant qu'ils se sont laissé séparer.

Chacune des fractions fut agitée avec de la potasse diluée, et on les fit bouillir avec ce corps jusqu'à ce qu'il n'y eût plus dégagement d'ammoniaque. L'huile est séparée de la solution aqueuse, distillée et fractionnée, tandis que le liquide alcalin est décomposé par un acide. L'huile ainsi séparée possède une forte odeur d'acides gras. Ces acides gras furent isolés par fractionnement de leurs éthers éthyliques, on put identifier les acides propionique, butyrique normal, valérianique normal, et isocaprylique.

La solution aqueuse contient, en petite quantité, un corps cristallisé qui put être épuisé par de l'éther : c'est de la valéramide.

La partie huileuse, obtenue par distillation avec de la vapeur d'eau, donne avec les acides concentrés un corps ressemblant à du caoutchouc. Ce corps fut fractionné; il se scinde en une partie bouillant entre 110-130 degrés, et l'autre entre 130-180 degrés.

La partie distillant entre 110-130 degrés se compose principalement de pyrrol, à côté d'une certaine quantité de toluène et d'éthylbenzine.

La fraction de 130-180 degrés renferme trois carbures : deux de la composition $C^{10}H^{16}$, l'autre de la formule $C^{9}H^{14}$.

Les fractions supérieures furent traitées d'une façon identique.

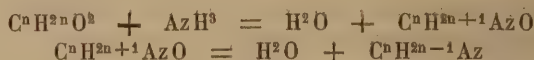
MM. Weidel et Ciamician ont trouvé que les corps suivants étaient contenus dans l'huile animale, en faisant abstraction des dérivés ammoniacaux et des amides à radicaux d'alcools.

---

(1) *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 32; t. LXXXIV, p. 44; t. XCIV, p. 358 t. CV, p. 335; t. CLIII, p. 270.

| | Produits principaux. | Produits secondaires. |
|---|---|---|
| Nitriles de | l'acide butyrique | Pyridine |
| | — valérianique | Picoline |
| | — caproïque | Lutidine |
| | — isocaproïque | |
| | — ........... | |
| | — caprylique | Chinoline |
| | — ........... | |
| | — palmitique | |
| | — stéarique | Phénol |
| | Pyrrol | Propionitrile |
| | Homopyrrol | Valeramide |
| | Diméthylpyrrol | .......... |
| Carbures de la composition. | $C^9H^{14}$ | Toluène |
| | $C^{10}H^{16}$ | Éthylbenzine |
| | $C^{11}H^{18}$ | |
| | | Naphtaline |

Pour expliquer la présence de ces corps, les mêmes auteurs ont fait un certain nombre d'expériences qui ont conduit aux résultats intéressants que ces nitriles se sont produits par l'action de l'ammoniaque sur les acides gras à une température élevée, d'après les réactions :



$$C^nH^{2n}O^2 + AzH^3 = H^2O + C^nH^{2n+1}AzO$$
$$C^nH^{2n+1}AzO = H^2O + C^nH^{2n-1}Az$$

On peut facilement obtenir ces corps en faisant passer un acide gras avec un courant d'ammoniaque à travers un tube rempli de pierre ponce chauffé au rouge.

Par la distillation sèche de la gélatine, il se forme du pyrrol en grande quantité.

Quant à la formation des composés de la série pyridique, ils doivent provenir de la décomposition de la picoline, qui, elle-même, s'est formée par l'action de l'acroléine sur l'ammoniaque, la méthylamine, etc.

Par la distillation sèche de la gélatine, il se forme un beau corps cristallisé que ces chimistes se proposent d'étudier. WEIDEL et CIMICIAN (*Ibid.*, p. 65).

---

## Sur l'acridine.

L'acridine, carbure $C^{12}H^9Az$, qui est contenu dans la fraction du goudron de houille, distillant entre 320-360 degrés, n'est pas attaquée par l'acide chromique, mais on parvient à l'oxyder au moyen du permanganate de potasse. Les produits obtenus sont différents, selon qu'on oxyde avec une solution plus ou moins étendue ou qu'on emploie une solution acide ou alcaline.

MM. Græbe et Caro dissolvent 10 grammes d'acridine dans très-peu d'eau bouillante; ils ajoutent de la soude pour neutraliser, et ensuite, lentement, une solution de 60 grammes de permanganate de potasse dans 1 litre d'eau; on ne doit jamais laisser en présence un excès de permanganate de potasse. La solution filtrée, saturée par l'acide chlorhydrique, laisse précipiter de fines aiguilles d'acide acridinique. Cet acide forme de longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement à chaud : $C^{11}H^7AzO^4 + 2H^2O$; à 70 degrés, il perd de l'eau et se transforme en tables brunes. C'est le même corps avec 1 molécule d'eau. A 120-130 degrés, il perd toute son eau de cristallisation. Chauffé avec de la chaux, l'acide acridinique se transforme en quinoline et en acide carbonique, à côté d'une petite quantité d'indol; il doit donc être regardé comme de l'acide quinoline bicarbonique $C^6H^5Az(COOH)^2 + 2H^2O$.

Chauffé à 120-130 degrés, il se transforme en acide quinoline monocarbonique.

L'acridine est donc aussi un dérivé quinolique de la composition $C^9H^5AzC^3H^4$.

GRÆBE et CARO (*Ibid.*, p. 99).

---

### Préparation à l'état de pureté de l'acide bioxyfumarique.

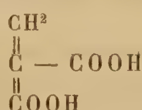
D'après M. Tanatar, le meilleur procédé pour séparer l'acide bioxyfumarique des acides oxalique et fumarique, c'est la transformation de ces corps en sel de nickel.

En faisant digérer durant quelque temps l'acide bioxyfumarique avec de l'oxyde de nickel; récemment préparé, et qu'on filtre après une courte ébullition, il se dépose par refroidissement de la solution de beaux cristaux verts bien définis de bioxyfumarate de nickel, l'oxalate de nickel est complétement insoluble dans l'eau et le fumarate, par contre, très-soluble. TANATAR (*Ibid.*, p. 159).

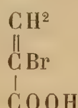
---

### Formation de l'acide maléique et de l'acide malique au moyen de l'acide α-dibromopropionique.

L'acide maléique possédant la formule :



ce corps doit pouvoir se former de l'acide α-bromacylique :



par substitution du groupe carboxyle au brome.

L'acide α-dibromopropionique $CH^3.CBr^2COOH$ fut préparé d'après la méthode de M. Tollens, de l'acide propionique. L'acide pur, fusible à 62-64 degrés, est additionné de la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'acide, et le mélange est chauffé au bain de sable au réfrigérant ascendant, tandis qu'on ajoute petit à petit le cyanure de potassium (2 équivalents pour 1 équivalent d'acide dibromopropionique). On fait encore bouillir durant six à huit heures, on acidule, on filtre, et la solution est agitée avec de l'éther. Par distillation de ce dernier, il se sépare un liquide brun qui se transforme, avec le temps, en cristaux formés d'acides maléique et malique. Pour la purification de ces acides, on les dissout dans l'eau et on chauffe avec du charbon animal. A la solution filtrée, on en ajoute une autre d'acétate de plomb, et on désulfure le liquide avec de l'hydrogène sulfuré. La solution, additionnée d'acétate de baryte, laisse précipiter le maléate de baryte sous forme de précipité blanc cristallin, tandis que la solution filtrée renferme l'acide malique. TANATAR (*Ibid.*, p. 159).

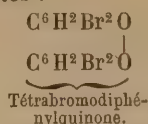
---

### Sur l'oxydation des phénols substitués.

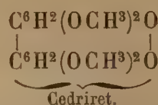
L'oxydation du paradiphénol doit donner un corps de la composition $\begin{matrix} C^6H^4O \\ | \\ C^6H^4O \end{matrix}$, qui serait le cedriret le plus simple. Malheureusement, l'oxydation du diphénol, en solution acétique à froid, donne naissance à une substance brune, amorphe, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue. Par contre, l'oxydation du diphénol réussit bien mieux en partant d'un dérivé de ce corps, comme le diphénol bromé. Ce dernier se prépare en ajoutant à une solution chaude de paradiphénol, dans de l'acide acétique, la quantité de brome, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décoloration ; il se sépare des cristaux, fusibles à 264 degrés, de tétrabromodiphénol ; ils sont difficilement solubles dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique, insolubles dans l'eau.

En ajoutant à une solution, chauffée à 95 degrés, de 3 grammes de tétrabromodiphénol dans 100 grammes d'acide acétique glacial, de l'acide azotique fumant, la solution se colore en rouge et laisse déposer des lamelles de la composition $C^{12}H^4Br^4O^2$ qui se dissol-

vent dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration violette. Ce corps est insoluble dans les dissolvants ordinaires. Il se rapproche du cedriret, ainsi que le montrent les formules suivantes :



Tétrabromodiphénylquinone.



Cedriret.

L'oxydation du dérivé chloré du diphénol se fait également très-facilement.

MAGATTI (*Ibid.*, p. 224).

---

## Sur la dinitroparatoluidine.

MM. Kuhlberg et Beilstein ont préparé, en nitrant de la paraacéttoluidine $C^7H^7AzHC^2H^3O$, un dérivé dinitré qui, par saponification, conduisit à la dinitrotoluidine fusible à 166 degrés.

Presque en même temps, M. Tiemann obtint par réduction du trinitrotoluène une dinitrotoluidine, fusible à 168 degrés. Les points de fusion de ces deux corps étant identiques et leurs autres caractères physiques présentant une analogie très-grande, on considéra les deux substances comme identiques.

M. Beilstein montra qu'il n'en est pas ainsi.

En nitrant la paratoluidine, il se forme d'abord de la métanitroparatoluidine : $C^6H^3(CH^3)_{(1)}AzO^2_{(3)}AzH^2_{(4)}$ et, par nitration ultérieure, il ne peut plus se former que le corps ayant la constitution $C^6H^2(CH^3)_{(1)}AzO^2_{(3)}AzH^2_{(4)}AzO^2_{(5)}$.

La constitution du trinitrotoluène $C^6H^2CH^3_{(1)}AzO^2_{(2)}AzO^2_{(4)}AzO^2_{(6)}$ se déduit de celle du dinitrotoluène $C^6H^3CH^3_{(1)}AzO^2_{(2)}AzO^2_{(4)}$; si donc le trinitrotoluène se laisse réduire comme le dinitrotoluène, le groupe $AzO^2$ de la position para est réduit d'abord et il reste pour la dinitrotoluidine la formule $C^6H^2CH^3_{(1)}AzO^2_{(2)}AzH^2_{(4)}AzO^2_{(6)}$.

Dans la dinitrotoluidine provenant de la paratoluidine, les atomes d'azote sont voisins; dans ceux du dinitrotoluène, ils sont symétriques.

Les deux dinitrotoluidines ont leurs propriétés physiques tellement analogues qu'on ne peut les distinguer de cette façon ; mais, par oxydation, au moyen du bichromate de potasse et l'acide sulfurique, la dinitrotoluidine symétrique donne une poudre brune, amorphe, tandis que la métadinitroparatoluidine donne de l'acide dinitropara-amidobenzoïque $C^6H^2COOH_{(1)}AzO^2_{(3)}AzH^2_{(4)}AzO^2_{(5)}$. BEILSTEIN (*Ibid.*, p. 242).

---

## Sur une nouvelle classe de composés ammoniacaux.

*Bases de triméthylphénolammonium.*

Ces composés se forment par l'action de l'iodure de méthyle, en excès, sur les amidophénols isomériques. Avec l'orthoamidophénol, on obtient l'orthotriméthylphénolammonium $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\Az(CH^3)^3\end{matrix}\right. + H^2O$.

On mélange à une solution refroidie d'une partie d'ortho-amidophénol dans de l'alcoo méthylique d'abord 3 parties d'iodure de méthyle et ensuite de la potasse concentrée jusqu'à réaction alcaline. On laisse le mélange devenir acide, d'alcalin qu'il était, et on continue alors l'addition de l'iodure de méthyle jusqu'à ce que, même après un repos prolongé, il n'y ait plus réaction acide. On distille l'alcool méthylique, et, si l'on ajoute de l'iodure de méthyle au résidu, le tout se prend en masse cristalline d'iodhydrate d'orthotriméthylphénolammonium. Ces cristaux sont filtrés, lavés, et enfin recristallisés de l'eau bouillante.

Pour isoler la base, il faut faire digérer la solution aqueuse du sel avec de l'oxyde ou du carbonate d'argent.

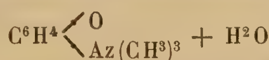
L'orthotriméthylphénolammonium forme d'abord une masse résineuse qui se transforme avec le temps en cristaux : prismes incolores, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, et possédant un goût amer excessivement prononcé. La base donne avec les acides minéraux, sauf avec l'acide carbonique, des sels bien cristallisés.

Par distillation sèche, il y a transposition moléculaire.

L'orthodiméthylamidoanisol forme une huile basique très-réfringente, distillant sans décomposition. Ce corps présente une grande analogie avec la diméthylaniline; comme cette dernière, il possède la propriété de former des matières colorantes.

Lorsqu'on distille le chlorhydrate d'orthodiméthylamidophénol, il se décompose sans fondre en chlorure de méthyle et en orthodiméthylamidophénol, cristallisant en petits prismes fusibles à 45 degrés.

*Paratriméthylphénolammonium.*



Ce corps se forme comme son isomère; il cristallise en petites lamelles à 6 ou 8 faces. Il se décompose en paradiméthylamidoanisol $C^6H^4 \begin{matrix} OCH^3 \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix}$ qui cristallise de l'alcool en petites lamelles brillantes, rhombiques, fusibles à 48 degrés. GRIESS (*Ibid.*, p. 246).

---

**Sur une matière colorante nommée « le rouge français. »**

D'après M. W. v. Miller, on trouve dans le commerce, sous le nom de *rouge français*, une matière colorante formant une poudre rouge cristalline, soluble dans l'eau froide, et qui colore la laine en beau rouge écarlate.

Cette matière colorante est formée d'un mélange de deux corps que M. Miller a cherché à isoler.

A cet effet, il réduit la matière colorante en la faisant bouillir avec de l'eau et de la poudre de zinc.

De la solution filtrée, il put isoler deux acides renfermant du soufre et de l'oxygène. L'un, difficilement soluble dans l'eau, et qui, chauffé avec les alcalis, fait reconnaître l'odeur de la naphtylamine; il a la composition $C^{10}H^9AzSO^3$. L'autre cristallise en tables; c'est l'acide sulfanilique $C^6H^7Az, SO^3$.

La matière colorante est décomposée par de l'acide chlorhydrique, et le précipité cristallisé de l'alcool acidulé jusqu'à ce que les produits obtenus fussent purs. Les aiguilles qui se déposent sont formées par une matière colorante jaune qu'on prépare en mélangeant de l'acide diazosulfanilique et du naphtol. Le rouge français doit probablement être obtenu, d'après cet auteur, en ajoutant, à un mélange diazoté d'acide sulfanilique et d'acide naphtylamine sulfonique, du β-naphtol.

La matière colorante rouge fut d'ailleurs également isolée sous forme de sel de chaux; le sel de chaux de la matière colorante jaune étant beaucoup plus soluble que celui du corps rouge. L'analyse de ce sel concorde avec celui de l'acide naphtolazonaphtaline sulfonique.

Le rouge français serait donc un mélange des sels de soude de deux acides : l'un possédant la formule $SO^3HC^6H^4Az^2\beta.C^{10}H^6OH$; l'autre rouge $SO^3HC^{10}H^6Az^2\beta C^{10}H^6OH$.

W. v. MILLER (*Ibid.*, p. 268).

---

### Préparation de l'acide anthranilique au moyen de l'orthonitrotoluène.

M. Wachendorff, en voulant préparer du chlorure de benzyle orthonitré par l'action du chlore sur l'orthonitrotoluène, n'a obtenu que des composés renfermant le chlore dans le noyau benzénique. Parmi les produits obtenus par l'action du brome sur l'orthonitrotoluène se trouve un dérivé doué d'un grand pouvoir de cristallisation, que ce chimiste analysa, et qu'il trouva posséder la composition du dibromnitrotoluène; mais, en même temps, il remarquait que ce corps était soluble dans les alcalis.

C'est un fait général que, dans la position ortho, le groupe $AzO^2$ préserve le groupe méthyle, et les substitutions ont lieu dans le noyau benzénique.

M. Greiff, en répétant les expériences de M. Wachendorff, a pu préparer en grande quantité le même corps; il fait arriver goutte à goutte du brome sur l'orthonitrotoluène chauffé à 170 degrés, il se dégage de l'acide bromhydrique. Après le refroidissement, la masse cristalline obtenue est traitée par du carbonate de soude; on sépare par filtration le nitrotoluène non attaqué, et, en acidulant la liqueur filtrée, on obtient un précipité blanc, qu'on purifie en le transformant en sel de baryte. Celui-ci est décomposé par de l'acide chlorhydrique et le corps obtenu est recristallisé de l'alcool; il fond à 225 degrés : c'est de l'acide anthranilique bromé $C^6H^2Br^2AzH^2COOH$ et non du dibromtoluène, ainsi que le croyait M. Wachendorff. En effet, par réduction avec de l'amalgame de sodium, on obtient de l'acide anthranilique. GREIFF (*Ibid.*, p. 288).

---

### De l'acide phénanthrène disulfonique et de quelques-uns de ses dérivés.

En ajoutant 1 partie de phénanthrène à 4 parties d'acide sulfurique fumant et en chauffant encore durant une demi-heure au bain-marie, il se forme, avec dégagement d'acide sulfureux, presque exclusivement de l'acide phénanthrène disulfonique.

Pour le purifier, on transforme cet acide en sel de plomb, on sépare par filtration le sulfate de plomb formé et le liquide est décomposé par de l'hydrogène sulfuré.

Industriellement, il vaudra mieux verser le mélange de phénanthrène et d'acide sulfurique, lorsque la réaction a eu lieu, dans de l'eau, neutraliser avec de la chaux, filtrer du sulfate de chaux formé et ajouter à la solution du sel de chaux un excès de lait de chaux; et enfin de précipiter la chaux par un courant d'acide carbonique. Le carbonate de chaux, en se précipitant, entraîne avec lui les impuretés.

L'acide phénanthrène disulfonique forme une masse sirupeuse jaune, très-acide. Ses sels se distinguent par leur solubilité dans l'eau et leur insolubilité dans l'alcool et dans l'éther.

En distillant 1 partie du sel de potasse avec 2 parties de ferrocyanure de potassium desséché, il passe un corps jaune, difficilement volatil, se dissolvant dans l'alcool chaud, tandis qu'un autre corps, ne renfermant pas d'azote, reste à l'état insoluble; il se dissout lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec une grande quantité d'alcool, et, par le refroidissement, il se sépare sous forme d'aiguilles blanches. Le nitrile, facilement soluble dans l'alcool, cristallise par le refroidissement en lamelles d'un jaune clair.

Par saponification, on obtient un acide qui donne avec la résorcine une matière colorante analogue à la fluorescéine de M. Bæyer.

Pour obtenir un acide dicarbonique, M. Fischer employa la méthode de M. V. Meyer (fusion du disulfite de potasse avec du formiate de soude).

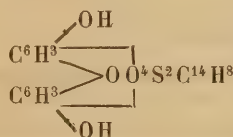
---

### Sur une série de nouvelles matières colorantes.

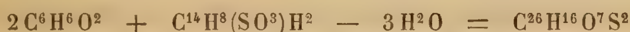
L'acide phénanthrène disulfonique, chauffé avec les phénols, principalement avec la résorcine, donne de beaux produits de condensation qui présentent les plus grandes analogies avec les phtaléines de M. Bæyer.

En chauffant 1 molécule d'acide disulfonique et 2 molécules de résorcine, d'abord au bain-marie et ensuite au bain d'huile, à 195-200 degrés, il se dégage des vapeurs d'eau et le produit de la réaction se prend, par le refroidissement, en une masse possédant un reflet métallique et qui, pulvérisée, forme une poudre d'un rouge brun. La solution alcoolique présente une fluorescence très-remarquable. Les solutions alcalines du phénanthrène-sulféine-résorcine ont une coloration rouge sang par transparence, et elles sont vertes par réflexion.

M. Fischer attribue à ce corps la formule :




et il doit se former d'après l'équation :



$$2\,C^6H^6O^2 + C^{14}H^8(SO^3)H^2 - 3\,H^2O = C^{26}H^{16}O^7S^2$$

La sulféine se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement à chaud; les solutions acides colorent la soie en jaune, tandis que les solutions alcalines la colorent en rouge. Elle absorbe facilement du brome, mais il semble qu'avec un excès de ce corps, ses propriétés tinctoriales se perdent.

En dissolvant la sulféine dans de l'alcool et en ajoutant lentement son poids de brome, ce dernier se dissout et l'on obtient une solution rouge-violet foncé. Le dérivé bromé est difficilement soluble dans l'eau, assez facilement dans l'alcool, et forme une poudre violette.

Les sels de rosaniline avec la sulféine donnent des corps possédant une très-belle coloration. Ainsi, en suspendant la sulféine dans de l'alcool et en ajoutant un peu plus que son poids de rosaniline, on obtient une solution rouge cerise qui colore la soie en rouge magnifique. On obtient un produit d'une nuance bleuâtre du dérivé bromé correspondant.

Les différents acides phényldisulfoniques, préparés d'après le procédé de MM. Kékulé et Leverkus, donnent avec les phénols une réaction tout analogue.

EUG. FISCHER (*Ibid.*, p. 314).

---

## Vanilline dans le sucre de betterave.

M. Scheibler, dont l'attention avait été attirée par l'odeur de vanille que possède souvent le sucre de betterave brut, extrait principalement par le procédé de macération, a pu, en extrayant une grande quantité de ce sucre avec de l'éther, isoler de la vanilline, qu'il trouva être identique avec la vanilline synthétique de MM. Haarmann et Reimer.

SCHEIBLER (*Ibid.*, p. 335).

Le même fait a été observé quelque temps après par M. de Lippmann. (*Ibid.*, p. 662).

---

## Nouvelle matière colorante.

Sous le nom d'*écarlate de Biebrich,* on vend une belle matière colorante qui doit être obtenue en faisant agir sur le jaune acide, qui est formé de différents acides sulfoniques de l'amidoazobenzol, de l'acide azoteux, et en combinant le produit obtenu au β-naphtol

Les produits de décomposition de cette matière colorante doivent être, d'après M. V. Miller, de l'acide sulfanilique, de l'amidobenzoldisulfonique et de la phénylène-diamine.

Le jaune acide étant composé de différents corps, la matière colorante qui en dérive doit elle-même pouvoir être scindée en plusieurs autres. Outre un corps jaune, M. Miller

put isoler deux matières colorantes rouges qui doivent être les acides di et trisulfoniques d'un composé de la formule :

$$C^6H^5Az = AzC^6H^4Az = AzC^{10}H^6OH.$$

Sous la dénomination de ponceau S et SS, la fabrique d'aniline par actions de Berlin prépare une matière colorante analogue obtenue en combinant le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol avec l'acide β-naphtoldisulfonique, ou bien en remplaçant l'amidoazobenzol par son dérivé sulfoconjugué. V. Miller (*Ibid.*, p. 542).

---

### Réponse de M. Nietzky à la Note précédente.

M. Nietzki, chimiste de la fabrique de Biebrich, répond à M. v. Miller. Il revendique pour cette maison la priorité de la fabrication de cette matière colorante qui a été brevetée par M. Græssler. L'écarlate doit être formé d'un acide mono et disulfonique.

Ces matières colorantes appartiennent à la classe de corps découverts par MM. Caro et Schraube (1), en faisant réagir sur le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol (préparé d'abord par M. Kékulé) le phénol. Nietzki (*Ibid.*, p. 800).

---

### Sur une matière colorante dérivée de l'orcine, l'homofluorescéine.

En chauffant une solution d'orcine avec un alcali et du chloroforme, la solution se colore en pourpre, et, par dilution, elle acquiert une fluorescence verte très-intense. 10 grammes d'orcine sont dissous dans 20 centimètres cubes d'une solution saline saturée, on ajoute 6 à 8 centimètres cubes de chloroforme et 80 centimètres cubes d'une solution de soude au dixième, et l'on chauffe lentement à l'ébullition en faisant passer un courant d'hydrogène dans le ballon où se fait l'opération. Bientôt se déposent de fines aiguilles rouges, formées de la combinaison sodique de l'homofluorescéine.

En décomposant le sel de soude par un acide, il se forme un précipité rouge, lorsque l'acide n'est pas en grand excès, ou bien jaune, lorsqu'il y a excès d'acide. Dans ce dernier cas, on obtient une combinaison très-instable de l'homofluorescéine avec l'acide correspondant, combinaison qui est détruite soit par une courte ébullition, soit par dilution avec de l'eau. L'homofluorescéine, cristallisée de l'acide acétique, forme des aiguilles rouges, possédant un reflet métallique vert, d'une combinaison double et qui, séchée à 100 degrés, se décompose; l'homofluorescéine pure ainsi obtenue forme des aiguilles microscopiques insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther à froid; elle a pour formule $C^{20}H^{12}O^5$.

L'homofluorescéine donne avec le brome et l'iode très-facilement des dérivés analogues à l'éosine; avec le brome, on obtient une éosine tétra et hexabromée; avec l'iode, une éosine triiodée.

En traitant une partie du sel de soude de l'homofluorescéine avec 8 à 10 parties d'acide azotique à 1.4 et qu'on chauffe doucement, on obtient bientôt une abondante cristallisation d'un dérivé nitré. Séché sur l'acide sulfurique, celui-ci forme une poudre grenue, jaune rougeâtre, très-amère, qui, chauffé à 180 degrés, fait explosion; c'est l'azotate d'hexanitromonooxyhomofluorescéine $C^{23}H^{13}Az^7O^{21}$, insoluble dans la benzine, difficilement soluble dans l'éther, facilement dans l'alcool; il colore la laine et la soie en orange.

H. Schwarz (*Ibid.*. p. 543).

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, 1877, p. 2230.

# SUR LA COMPOSITION DE LA CINCHONINE

Par Zd. H. Skraup.

Présenté à la séance de l'Académie des sciences de Vienne, le 11 juillet 1878 (1).

Rochleder (2), il y a longtemps, a annoncé, à titre de résultat préliminaire d'une étude entreprise en collaboration avec moi sur les produits de l'oxydation modérée de la cinchonine, que, lorsqu'on fait agir sur cette base l'acide chromique en solution sulfurique ou en solution acétique, il se produit un vif dégagement d'acide carbonique et il se forme une base d'un éclat adamantin possédant la composition $C^{19}H^{22}N^2O$.

Lorsqu'après le décès de mon vénéré maître, je me mis à continuer ce travail, il me parut nécessaire avant tout de soumettre à un nouveau contrôle la composition de la cinchonine elle-même. Je fus conduit à cette pensée par la surprenante ressemblance de toutes les propriétés du produit d'oxydation susdit avec les propriétés de la cinchonine. Celle-ci ne se distingue de celui-là, autant que l'on peut en juger d'après l'état actuel des recherches, que relativement à la composition fixée par l'analyse complète de la base libre ainsi que de son sel de platine, et au point de fusion qui a été trouvé être à 260 degrés (sans correction), tandis que, d'après O. Hesse (3), la cinchonine se liquéfie entre 240 et 250 degrés (sans correction).

D'autre part, la formule de la cinchonine, acceptée maintenant en général, $C^{20}H^{24}N^2O$, est loin d'avoir été fixée d'une manière certaine; c'est ce que prouvent les nombreuses analyses de la cinchonine et de ses sels; et c'est un point sur lequel l'attention a été appelée de divers côtés, ainsi par Hlasiwetz (4) et par Schutzenberger (5). Je ferai remarquer particulièrement que la formule de la cinchonidine proposée par Laurent (6) $C^{19}H^{22}N^2O$, formule qui a été employée pendant quelque temps, dans les ouvrages, à côté de celle de Regnault et Liebig, admise aujourd'hui, a été ensuite abandonnée subitement, mais sans que l'on en eût jamais démontré l'inexactitude; il était donc possible que le produit présumé d'oxydation, déjà mentionné, et composé selon la formule $C^{19}H^{22}N^2O$ ne fût pas autre chose que de la cinchonine restée inattaquée et possédât simplement la formule de Laurent. En outre, les différences considérables entre les analyses de divers auteurs, et même d'un seul auteur, conduisaient à rechercher si la cinchonine, telle qu'elle est livrée au commerce, après avoir été purifiée par les méthodes ordinaires, est réellement un corps unique ou si elle est souillée en quantités variables par d'autres alcaloïdes inaperçus jusqu'à présent, et parmi lesquels on pouvait soupçonner l'hydrocinchonine que Caventou et Willm (7) ont découverte en oxydant la cinchonine par le permanganate de potassium et qui, d'après eux, se trouve toute formée dans la cinchonine du commerce.

## COMPOSITION DE LA CINCHONINE PURE

De la cinchonine (8) commerciale, fournie par Trommsdorff, à été lavée à froid, d'après

(1) Travail fait au laboratoire du professeur Lieben.

(2) *Wien. Acad. Anzeig*, 1874, n° 14.

(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXII, p. 256.

(4) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXXVII, p. 49.

(5) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CVIII, p. 346.

(6) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXII, p. 99.

(7) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. VII, p. 247.

(8) Elle était presque exempte des autres bases connues du quinquina; de même une seconde cinchonine de la même source, achetée deux années plus tard que la première; un troisième spécimen, que M. le docteur von Sommaruga avait eu l'obligeance de mettre à ma disposition, contenait une très-petite quantité d'un corps fluorescent en solution sulfurique, et dont je n'ai pas poursuivi l'étude. Le docteur Sommarruga avait ce spécimen depuis plusieurs années.

la prescription de O. Hesse (1) avec de grandes quantités d'alcool ; puis ce qui n'avait pas été dissous a été transformé en sulfate. J'ai fait cristalliser ce dernier par fractions, et j'ai obtenu, de la sorte, au moyen de 110 grammes de cinchonine d'abord, 23 grammes de prismes courts. épais, presque cubiques, puis 20 grammes de prismes plus allongés, puis enfin une lessive mère acide ne cristallisant pas, même après un long repos au-dessus de l'acide sulfurique.

Ces trois fractions ont été additionnées d'ammoniaque, l'alcaloïde séparé a été complétement lavé à l'eau, et, après dessiccation, je l'ai fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool très-chaud, et d'autant plus souvent que la fraction de sulfate fournissant l'alcaloïde était devenue plus soluble. Je n'ai employé pour l'analyse que les parties les plus difficilement solubles, que je désignerai par A I, A II et A III, et pour la préparation des sels, sauf la combinaison double de platine, je n'ai employé que la fraction I.

Au moyen de la seconde sorte de cinchonine, achetée chez Trommsdorff (voir la note), j'ai préparé comme en I un échantillon, que l'ont peut appeler B, et avec la troisième sorte, provenant du docteur von Sommaruga, j'ai préparé de même une fraction C.

La cinchonine ainsi purifiée ne s'écarte aucunement des indications précédentes par son aspect, sa solubilité, enfin par la manière dont elle se comporte en présence des réactifs connus, des alcaloïdes. Faisons observer seulement que l'alcaloïde, qui vient d'être précipité par l'ammoniaque d'une solution saline modérément concentrée, est facilement absorbé quand on l'agite avec de l'éther et qu'il se précipite partiellement après un peu de repos.

Le point de fusion pour A I et A II, ainsi que pour B, puis pour les parties de nouveau obtenues par la décomposition des sels doubles de platine préparés au moyen de toutes les fractions, a été trouvé constamment à 260 degrés sans correction, à 268°.8 après correction. La liquéfaction de l'alcaloïde avait lieu presque instantanément. La solidification a été observée à des degrés thermométriques très-différents, entre les limites 209 et 250 ; on a pu du reste, en général, l'accélérer en agitant avec précaution ; la cinchonine possède donc à un haut degré la propriété de *surfondre*.

La liquéfaction de la cinchonine se produit, avec un très-faible brunissement, lorsque le petit tube à substance est introduit dans un double bain d'huile, chauffé d'avance, mais il y a déjà décomposition considérable à l'état solide, lorsque le chauffage dure trop longtemps. Pour les fractions III et C, ainsi que pour les parties de la base retirées de leur lessive-mère alcoolique, ce point de fusion a été trouvé un peu plus élevé, savoir entre 261 et 263 degrés, mais toujours à quelques dizièmes de degrés près. Cette circonstance sera encore mentionnée plus loin.

L'analyse élémentaire de la base desséchée entre 100 et 110 degrés ne réussissait pas en tube ouvert, malgré diverses modifications ; toujours il restait du charbon sur la paroi du tube, même lorsque la combustion était opérée pendant cinq ou six heures au rouge vif le plus intense ; toutefois les nombres ainsi trouvés pour l'hydrogène concordent bien ensemble.

On a obtenu des résultats plus satisfaisants en brûlant avec de l'oxyde de cuivre dans le tube à bec ; mais il fallait opérer très-progressivement, pendant trois heures et trois heures et demie, car dans les analyses rapides on obtenait pour le carbone des nombres trop élevés. Des tampons d'argent, de 5 à 6 centimètres de longueur, étaient placés en avant. Les dosages d'azote étaient opérés d'après la méthode de Dumas ; souvent l'air était expulsé à la manière ordinaire pour chauffage d'hydrocarbonate de sodium, souvent on le chassait en faisant passer pendant douze ou quatorze heures un courant d'acide carbonique.

**Dosages de carbone et d'hydrogène.**

1° Dans le tube à bec :

CINCHONINE A

*Fraction I.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2760 ont fourni | 0.7825 de $CO^2$ | et | 0.1913 de $H^2O$. |
| 2. | 0gr.2645 — | 0.7515 | — | 0.1873 | — |

(1) *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, t. CXXII, p. 256.

*Fraction II.*

3. $0^{gr}.2613$ ont fourni 0.7385 de $CO^2$ et 0.1699 de $H^2O$.
4. $0^{gr}.2632$ — 0.7454 — 0.1872 —

*Fraction III.*

5. $0^{gr}.2694$ ont fourni 0.7648 de $CO^2$ et 0.1902 de $H^2O$.

CINCHONINE B

6. $0^{gr}.2502$ ont fourni 0.7103 de $CO^2$ et 0.1746 de $H^2O$.

CINCHONINE C

7. $0^{gr}.2472$ ont fourni 0.7006 de $CO^2$ et 0.1739 de $H^2O$.

2° En tube ouvert :

CINCHONINE A

*Fraction I.*

8. $0^{gr}.2112$ ont fourni 0.1457 de $H^2O$.
9. $0^{gr}.2415$ — 0.1635 —
10. $0^{gr}.2717$ — 0.1847 —

**Dosages d'azote.**

CINCHONINE A

*Fraction I.*

11. $0^{gr}.3132$ ont donné $27^{cc}.01$ de N à 16°.8, sous une pression de $743^{mm}.6$.
12. $0^{gr}.3042$ ont donné $26^{cc}.20$ — — $753^{mm}.0$.

*Fraction II.*

13. $0^{gr}.3032$ ont donné $27^{cc}.00$ de N à 20°.6, sous une pression de $740^{mm}.2$.

*Fraction III.*

14. $0^{gr}.3061$ ont donné $27^{cc}.70$ de N à 27.7, sous une pression de $752^{mm}.9$.

CINCHONINE B

15. $0^{gr}.2157$ ont donné $27^{cc}.50$ de N à 18.3, sous une pression de $747^{mm}.9$.

De là, la teneur se calcule comme suit :

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 77.36 | 77.49 | 77.06 | 77.24 | 77.42 | 77.42 | 77.29 | ..... |
| H | 7.70 | 7.86 | 7.23 | 7.90 | 7.87 | 7.75 | 7.83 | 7.66 |
| N | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |

| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| H | 7.51 | 7.55 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| N | ..... | ..... | 9.79 | 9.90 | 9.88 | 9.92 | 9.86 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O$. | Trouvé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O$. |
|---|---|---|---|
| C | 77.55 | 77.33 | 77.92 |
| H | 7.48 | 7.68 | 7.79 |
| N | 9.53 | 9.87 | 9.09 |
| O | 5.44 | 5.12 | 5.20 |

Les nombres trouvés s'accordent donc parfaitement avec la formule présumée $C^{19}H^{22}N^2O$ et s'éloignent de plus de la mesure des erreurs tolérables de celle admise aujourd'hui. L'analyse de divers sels plaide également en faveur de la première composition.

### COMBINAISON DOUBLE DE PLATINE

Le sel double de platine et de cinchonine se produit à froid, quand on précipite la solution de l'alcaloïde dans un excès d'acide sulfurique étendu, sous forme d'un précipité jaune mat, tirant, quand la division est fine, sur le jaune blanchâtre; ce précipité, d'abord amorphe, devient cristallin, après un peu de repos, plus rapidement quand on chauffe. D'une solution étendue, bouillante, on peut l'obtenir directement en feuilles grandes et minces, jaune orangé, brillantes comme de l'or, de forme généralement irrégulière; de même quand le précipité, produit à froid, cristallise dans l'acide chlorhydrique chaud, étendu, où il est très-soluble. En faisant évaporer lentement la solution dans l'acide chlorhydrique très-étendu ou dans l'eau, on l'obtient parfois en rosettes dures, d'un jaune mat, qui ont jusqu'à 1 centimètre de diamètre.

Le sel double de platine a été préparé à l'aide de toutes les fractions citées plus haut de la base libre, et a été analysé à l'état de précipité obtenu à froid, à l'état de sel cristallisé, à l'état de fraction précipitée directement à chaud et enfin à l'état de fraction obtenue de la liqueur filtrée chaude, pendant le refroidissement. Chauffé en vase clos, il se décompose à peu près sans séparation de carbone, de sorte qu'il serait peut-être intéressant d'étudier les produits de sa distillation.

C'est à 120 degrés seulement qu'il perd complétement son eau, qui se dégage déjà en grande partie à 100 degrés. La perte à sec a été trouvée très-différente, même lorsque le temps et la température de dessiccation à l'air étaient les mêmes.

L'analyse du sel desséché a donné :

SEL PRÉPARÉ AU MOYEN DE LA CINCHONINE A

*Fraction I.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $0^{gr}.3116$ ont fourni | 0.0862 de Pt | = | 27.98 | pour 100. |
| 2. | $0^{gr}.4229$ — | 0.1177 — | = | 27.83 | — |
| 3. | $0^{gr}.3229$ — | 0.0893 — | = | 27.66 | — |
| 4. | $0^{gr}.3383$ — | 0.0937 — | = | 27.68 | — |
| 5. | $0^{gr}.2521$ — | 0.0696 — | = | 27.61 | — |

*Fraction II.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6. | $0^{gr}.3906$ ont fourni | 0.1091 de Pt | = | 27.93 | pour 100. |
| 7. | $0^{gr}.3656$ — | 0.1017 — | = | 27.81 | — |

*Fraction III.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8. | $0^{gr}.3384$ ont fourni | 0.0942 de Pt | = | 27.84 | pour 100. |
| 9. | $0^{gr}.3890$ — | 0.1078 — | = | 27.71 | — |

SEL PRÉPARÉ AU MOYEN DE LA CINCHONINE B

10. $0^{gr}.3857$ ont fourni 0.1068 de Pt = 27.69 pour 100.

SEL PRÉPARÉ AU MOYEN DE LA CINCHONINE C

11. $0^{gr}.3928$ ont fourni 0.1087 de Pt = 27.67 pour 100.

SEL PRÉPARÉ AU MOYEN DE LA CHINCHONINE A

*Fraction I.*

12. $0^{gr}.3250$ ont fourni 0.3831 de $CO^2$ et 0.1041 de $H^2O$.
13. $0^{gr}.2166$ — 0.2599 de AgCl et 0.0032 de Ag, ce qui correspond à 30.15 pour 100.

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O,(HCl)^2PtCl^4$. | Trouvé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O,(HCl)^2PtCl^4$. |
|---|---|---|---|
| C | 32.25 | 32.14 | 33.28 |
| H | 3.39 | 3.56 | 3.61 |
| Pt | 28.01 | 27.77 | 27.46 |
| Cl | 30.13 | 30.15 | 29.54 |

J'ai trouvé, je l'ai déjà dit, des chiffres très-différents pour la teneur en eau de cristalli-

sation; des parties exposées pendant un grand nombre de jours à l'air sec de la chambre, et paraissant parfaitement sèches, contenaient des quantités d'eau considérables qui, dans la plupart des cas, étaient regardées comme de l'eau de cristallisation et étaient déduites; parfois n'en contenaient pas du tout. Un précipité obtenu à une chaleur modérée, filtré, après être devenu cristallin, et pressé aussi bien que possible entre du papier à filtre, n'a subi pour 0gr.3248 de substance, que 0gr.0019 de perte à sec, ce qui équivaut à 0.58 pour 100 d'eau; tandis que pour une molécule d'eau de cristallisation, on calcule 2.48 pour 100 d'eau et pour une demi-molécule 1.25 pour 100. Par conséquent, le sel double de platine et de cinchonine est anhydre, seulement il retient longtemps de l'humidité hygroscopique sans la trahir par son aspect.

### SULFATE NEUTRE DE CINCHONINE

Ce sel, produit par ébullition d'acide sulfurique étendu avec un excès de base de la fraction I, jusqu'à disparition de la réaction acide, se déposait en formant les prismes épais que l'on connaît. On l'obtient sous une forme particulièrement belle, bien qu'après un long repos seulement, dans les solutions à réaction faiblement acide; c'est ainsi que je l'ai obtenu en individus ayant presque un centimètre de longueur. Pour une pureté absolue, je n'ai pu observer d'autres formes. Du reste, j'ai obtenu à plusieurs reprises, au moyen de fractions plus facilement solubles de cinchonine ainsi que du sulfate lui-même, des prismes allongés ou des plaques et même des aiguilles; mais l'habitus différent de ces cristaux provenait, ainsi qu'on le verra plus tard, du mélange d'une autre base.

Le dosage de l'eau a eu lieu entre 100 et 110 degrés; pour le dosage de l'acide sulfurique, le $BaSO^4$ calciné était traité, d'après la méthode de Bunsen, par l'acide sulfurique étendu; l'analyse élémentaire était opérée dans un tube ouvert, où la combustion avait lieu finalement d'une manière complète au rouge vif.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.6915 de | substance desséchée | à l'air | ont donné | 0.2181 de $BaSO^4$. |
| 2. | 0gr.6764 | — | — | — | 0.2149 — |
| 3. | 0gr.6764 | — | — | — | 0.0347 de $H^2O$. |
| 4. | 0gr.3751 | — | — | — | 0.0202 — |
| 5. | 0gr.5679 | — | — | — | 0.0284 — |
| 6. | 0gr.2965 | — | — | — | 0.6825 de $CO^2$ et 0.1871 de $H^2O$. |
| 7. | 0gr.2982 | — | — | — | 0.1878 de $H^2O$ (Dosage de C perdu). |

| | Trouvé. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$ | 13.27 | 13.36 | .... | .... | .... |
| $H^2O$ | ..... | ..... | 5.13 | 5.38 | 5.60 |

| | Calculé pour $(C^{19}H^{22}N^2O)^2 H^2SO^4 + 2H^2O$. | Trouvé en moyenne. | | Calculé pour $(C^{20}H^{24}N^2O)^2 H^2SO^4 + 2H^2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$ | 13.57 | 13.32 | | 13.06 |
| $H^2O$ | 4.99 | 5.17 | | 4.80 |
| | | 6 | 7 | |
| C | 63.16 | 62.81 | ..... | 64.50 |
| H | 6.93 | 7.01 | 7.00 | 7.20 |

Le point de fusion du sulfate desséché à l'air, ainsi que du sulfate anhydre, est situé à 196 degrés sans correction; mais, en masses épaisses, il fond déjà, après une longue dessiccation, entre 115 et 130 degrés partiellement ou en totalité, et se transforme sans diminution de poids en sulfate de cinchonicine. Le sulfate desséché, non décomposé, est excessivement hygroscopique et reprend, en deux heures seulement, toute son eau de cristallisation.

### CHLORHYDRATE NEUTRE DE CINCHONINE

Ce sel, que j'ai obtenu en saturant par la fraction I, de l'acide chlorhydrique étendu,

se séparait en longs prismes minces, d'un blanc éblouissant qui, même par évaporation très-lente, n'ont pu être obtenus de dimensions suffisantes pour permettre les mesures. A la lumière, il devient un peu rosé. La combustion de ce corps s'opère facilement dans un tube où l'eau se dégage complétement à 100 degrés.

1. 0gr.7794 de substance desséchée à l'air ont fourni 0.0768 de $H^2O$, décomposés par $NH^3$, ont fourni 0.6278 d'alcaloïde et 0.3055 de Ag Cl.
2. 0gr.7757 ont fourni 0.3036 de Ag Cl.
3. 0gr.2446 de substance sèche ont fourni 0.6149 de $CO^2$ et 0.1562 de $H^2O$.

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.HCl + 2H^2O$. | Trouvé. 1 | Trouvé. 2 | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O.HCl + 2H^2O$. |
|---|---|---|---|---|
| HCl | 9.96 | 9.96 | 9.95 | 9.33 |
| Base | 80.29 | 80.56 | .... | 80.97 |
| $H^2O$ | 9.82 | 9.86 | .... | 9.72 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.HCl$. | Trouvé. 3 | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O.HCl$. |
|---|---|---|---|
| C | 68.98 | 68.56 | 69.68 |
| H | 6.96 | 7.10 | 7.25 |

IODHYDRATE NEUTRE

Je l'ai préparé en saturant de cinchonine de l'acide iodhydrique récemment distillé sur du phosphore et complétement incolore, puis en évaporant la solution saline jusqu'à ce que des gouttelettes oléagineuses commençassent à se séparer au bain-marie ; pendant la nuit, il s'est séparé des petites aiguilles remarquablement colorées en jaune, dont la lessive-mère a fourni une seconde cristallisation aussi peu colorée. Le dosage de l'eau a eu lieu par dessiccation à 100 degrés ; l'eau se dégage alors complétement sans qu'il y ait de modification ultérieure. Le dosage du carbone a dû être opéré, dans le tube à bec, au moyen du chromate de plomb.

1. 0gr.7913 de la première cristallisation ont perdu 0.0325 de $H^2O$ et ont donné 0.5281 d'alcaloïde et 0.4236 de AgI.
2. 0gr.2363 de la seconde cristallisation ont perdu 0.0094 de $H^2O$ et ont donné 0.1274 de AgI.
3. 0gr.2853 de la première — — 0.0118 —
4. 0gr.3051 — — — 0.0130 —
5. 0gr.2627 de substance sèche ont fourni 0.5225 de $CO^2$.
6. 0gr.2902 — — 0.1464 de $H^2O$.
7. 0gr.2735 — — 0.1375 —

| | Trouvé. 1 | Trouvé. 2 | Trouvé. 3 | Trouvé. 4 |
|---|---|---|---|---|
| HI | 29.15 | 20.14 | .... | .... |
| Base | 66.73 | ..... | .... | .... |
| $H^2O$ | 4.10 | 3.98 | 4.13 | 4.26 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.HI + H^2O$. | Calculé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O.HI + H^2O$. |
|---|---|---|---|
| HI | 29.10 | 29.15 | 28.19 |
| Base | 66.87 | 66.73 | 67.84 |
| $H^2O$ | 4.10 | 4.13 | 3.96 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.HI$ | Trouvé. 5 | Trouvé. 6 | Trouvé. 7 | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O.HI$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 54.03 | 54.24 | .... | .... | 55.05 |
| H | 5.45 | ..... | 5.60 | 5.59 | 5.73 |

Les résultats analytiques, communiqués ici, s'accordent tous très-bien avec les formules qui ont été calculées en raison de la composition $C^{19}H^{22}N^2O$ de la cinchonine, et sont grandement en désaccord avec les formules correspondant à $C^{20}H^{24}N^2O$. Ainsi serait dé-

montrée la formule de la cinchonine, déjà proposée par Laurent, mais abandonnée plus tard. D'autre part, il est absolument certain que le produit d'oxydation, mentionné au début, n'était que de la cinchonine pure ; si Rochleder et moi nous l'avions considéré autrement, c'est une erreur dans laquelle nous étions tombés facilement, à cause des propriétés partiellement différentes de ce corps.

### CORPS QUI ACCOMPAGNENT LA CINCHONINE

Bien que les résultats analytiques mentionnés plus haut concordent partiellement avec certains qui ont été déjà publiés, ils s'écartent beaucoup de certains autres, et en considérant quels sont les auteurs de ces travaux, on ne pouvait expliquer cette différence, ni par des erreurs d'analyse, ni par des impuretés de la substance essayée ; il n'a donc pas paru invraisemblable qu'il y ait dans la cinchonine commerciale un second corps, peut être plus riche en carbone, ne pouvant être séparé que difficilement. Des essais dirigés dans ce sens ont confirmé la première partie de cette supposition (1).

Les alcaloïdes obtenus des lessives-mères de la fraction désignée plus haut par III, ont été d'abord soumis à une cristallisation fractionnée dans l'alcool, conduite avec grand soin, sans que toutefois un résultat ait été obtenu. Mais il a paru que les cristallisations obtenues des lessives alcooliques de I, II et III, dissoutes dans l'acide sulfurique étendu, réduisaient d'autant moins de $MnO^4K$ qu'elles s'étaient formées plus tard, et que cela était beaucoup plus sensible pour les cristallisations de III que pour les cristallisations de II et de I. Cette différence d'attitude pouvait bien s'expliquer par l'hypothèse selon laquelle l'hydrocinchonine, découverte par Caventou et Willm (d'après Hesse, produit de réduction formé par oxydation), laquelle n'est que très-difficilement attaquée par le permanganate de potassium, est réellement contenue dans la cinchonine et s'accumule facilement dans les fractions plus facilement solubles. Pour être renseigné à cet égard, j'ai essayé de faire cristalliser celle-là, sans l'intermédiaire d'un agent attaquant quelconque.

A cet effet, toutes les fractions se distinguant par leur attitude en présence du $MnO^4K$, comme il a été décrit plus haut, ont été transformées en sulfate, celui-ci a été additionné à chaud de solution concentrée de sel de Seignette, jusqu'à ce qu'il y ait trouble ; le tartrate, séparé après le refroidissement, a été cristallisé dans l'eau à plusieurs reprises ; l'alcaloïde libre a été précipité des lessives-mères réunies, traité de la même manière, etc. Je suis ainsi parvenu enfin à obtenir des parties les plus facilement solubles, une base dont le sulfate et le tartrate apparaissaient constamment en longs prismes minces ; formes qui, comme je l'ai constaté, ressemblaient parfaitement à l'aspect des sels de l'hydrocinchonine.

La base, purifiée par cristallisation répétée dans l'alcool, présentait un point de fusion plus élevé que celui de la cinchonine ; ce point de fusion variait entre 262 et 263 degrés ; mais elle ressemblait plus, extérieurement, à la cinchonine qu'à l'hydrocinchonine cherchée ; seulement, elle formait des prismes un peu plus allongés et plus minces.

Des 110 grammes de cinchonine A, j'ai ainsi obtenu plus de 1 gramme d'alcaloïde pur, qui s'est montré anhydre, et qui, après avoir été desséché entre 100 et 110 degrés, a fourni à l'analyse par l'oxyde de cuivre dans le tube à bec, ainsi qu'au dosage d'azote, les nombres suivants :

1. $0^{gr}.2135$ de substance ont fourni 0.6065 de $CO^2$ et 0.1563 de $H^2O$.
2. $0^{gr}.2203$ — — 0.6201 — 0.1621 —
3. $0^{gr}.2676$ — — $23^{cc}.4$ d'azote, à 25°.7 et sous une pression de $747^{mm}.6$.

(1) Les anciennes analyses ne s'écartent qu'en partie de la nouvelle formule de la cinchonine La teneur en hydrogène concorde mieux, à part quelques exceptions, avec celle de cette nouvelle formule, qu'avec la teneur de la formule usitée jusqu'à présent. L'azote n'a été que rarement déterminé ; et ce que je viens de dire de l'hydrogène s'applique également à l'azote. Pourquoi la teneur en carbone a-t-elle été si fréquemment trouvée plus élevée ? On peut l'expliquer en disant que ce fait a été souvent observé, ainsi que je m'en suis aperçu moi-même (voir plus haut), lorsque l'analyse de corps azotés n'avait pas été opérée avec beaucoup de précaution.

| | Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O$. | Trouvé. 1 | 2 | 3 | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 77.03 | 76.83 | 76.77 | .... | 76.80 |
| H | 8.11 | 8.07 | 8.18 | .... | 8.13 |
| N | 9.46 | ..... | ..... | 9.57 | 9.57 |
| O | 5.60 | ..... | ..... | .... | 5.50 |

Un sel de platine, préparé à l'aide des lessives-mères, s'accordait également bien avec la formule précédente.

0gr.3534 desséchés entre 110 et 120 degrés ont donné 0.0880 de Pt,

| | Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O\,(HCl)^2PtCl^4$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 27.93 | 28.12 |

Ce sel n'était pas en feuilles comme le sel double de cinchonine, mais il constituait de petits cristaux granuleux de couleur orangée.

En vue de préparer de plus grandes quantités de cet alcaloïde et de l'obtenir incontestablement exempt de cinchonine, j'ai soumis à une pénible cristallisation fractionnée 200 grammes de la sorte de cinchonine que m'avait fournie la fraction B (voir plus haut); elle était sous forme de sulfate ou de tartrate. Je suis parvenu avec une facilité relative, cette fois, à obtenir des quantités considérables, 40 grammes environ du sulfate, ou du tartrate, cristallisant en fines aiguilles; cependant l'alcaloïde séparé présentait toujours des formes semblables à celles de la cinchonine. Lorsque la base ainsi obtenue, fortement souillée par des éléments colorants, a été fractionnée dans l'alcool, je suis parvenu à obtenir des cristaux facilement solubles, complétement semblables par leur aspect extérieur à l'hydrocinchonine, mais dont la quantité ne suffisait pas pour un examen ultérieur, car ils étaient fortement souillés (1).

Même résultat, lorsqu'on cherchait à séparer l'alcaloïde sous forme de tartrate. Une circonstance particulièrement fâcheuse dans les deux cas, c'est que, lors de l'évaporation si souvent répétée des lessives-mères devenant toujours acides, il se produisait une coloration sombre, et que, dans l'opération suivante, les parties qui devaient contenir le corps cherché étaient précisément celles qui cristallisaient le plus difficilement. Après plusieurs essais infructueux, je suis parvenu à remédier, dans une certaine mesure, à cet inconvénient, en transformant en chlorhydrate, en mélangeant ce dernier à l'ébullition de perchlorure de mercure et en agitant constamment pendant le refroidissement.

Au commencement, il se précipitait un sel double de mercure, brun, oléagineux, qui se déposait sur les parois auxquelles il adhérait plus tard. Bientôt la solution était à peu près incolore; on la filtrait rapidement (pour empêcher la précipitation de la combinaison de mercure pure, qui, du reste, pouvait être facilement séparée, par l'eau chaude, du produit oléagineux); on la débarrassait du mercure par l'hydrogène sulfuré; elle donnait alors par la lessive de potasse un précipité d'un blanc presque pur.

Pendant ces expériences qui avaient duré plusieurs semaines, une grande partie de la substance avait disparu entre mes mains, malgré le soin avec lequel je travaillais; pour ne pas perdre le reste, j'ai réuni les diverses fractions, selon leur richesse présumée en hydrocinchonine, je les ai précipitées par l'ammoniaque, puis, après les avoir dissoutes dans l'acide sulfurique étendu, je les ai oxydées par le $KMnO^4$.

J'ai constaté alors que la quantité de l'alcaloïde inattaquable par ce réactif augmentait dans les fractions les plus solubles, quand on employait le tartrate neutre; qu'elle diminuait, quand on employait le sel acide.

(1) Cette différence d'habitus ne peut être attribuée à l'influence des impuretés sombres. J'ai observé à plusieurs reprises que la cinchonine, du reste pure, cristallisait toujours en prismes compactes dans les lessives-mères alcooliques sombres et présentait même de plus grands individus que la cinchonine ayant cristallisé en solution incolore. Je n'ai jamais pu observer, dans les circonstances précitées, les prismes très-fins, particuliers à l'hydrocinchonine.

La solution de permanganate contenait 2 pour 100 de $KMnO^4$, les solutions contenaient une quantité de $H^2SO^4$, telle que l'alcaloïde, entrant en réaction, ainsi que la potasse, séparée par suite de la décomposition, fussent neutralisés. Le volume de la solution d'alcaloïde a été choisi équivalent à la quantité de base dissoute. Après avoir ajouté goutte à goutte et à froid la solution de permanganate, j'ai jeté sur le filtre relié à la pompe aspirante, pour séparer l'hydrate de bioxyde de manganèse précipité; j'ai lavé une seconde fois avec une quantité d'eau égale au volume de la liqueur filtrée, puis j'ai précipité par la solution de soude. J'ai rassemblé sur un filtre pesé le précipité complétement déposé, je l'ai desséché entre 100 et 110 degrés, j'en ai inciné une partie; le carbonate de manganèse, précipité simultanément et calculé d'après le résidu fixe, a fourni la quantité d'alcaloïde non oxydée.

J'ai constaté alors que certaines fractions avaient été complétement oxydées, à quelques pour 100 près, tandis que d'autres, le tartrate neutre et le sulfate, ainsi que la base elle-même, c'est-à-dire les plus facilement solubles dans l'eau ou dans l'alcool, laissaient des parties très-considérables inoxydées.

Je mentionnerai seulement, parmi les nombreuses expériences de ce genre, quelques-unes des plus frappantes, qui sont encore concluantes en d'autres sens.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1gr.80 d'alcaloïde oxydé par | 0.86 | de $KMnO^4$ | a fourni | 0.97 | de base inattaquée | = 54 | pour 100. |
| 2. | 5gr.50 — | 4.00 | — | | 3.50 | — | = 64 | — |
| 3. | 2gr.40 — | 1.14 | — | | 1.63 | — | = 68 | — |
| 4. | 2gr.00 — | 0.95 | — | | 1.61 | — | = 81 | — |

La base restée inattaquée ici et dans les autres cas ne se distinguait aucunement de l'hydrocinchonine obtenue au moyen de la cinchonine primitive, témoins : la forme caractéristique de la base libre, sa solubilité relativement facile dans l'elcool, son point de fusion, enfin la forme du sel de platine.

Il est ainsi démontré qu'il est possible d'accumuler et presque même de séparer ce corps à l'état de pureté, par simple cristallisation fractionnée, que, par conséquent, il doit se trouver tout formé dans la cinchonine commerciale.

O. Hesse (1), du reste, pour expliquer, semble-t-il, l'insuccès de ses expériences entreprises dans une direction semblable, a considéré l'hydrocinchonine comme un produit d'oxydation de la cinchonine et a proposé l'équation suivante, pour expliquer la formation du premier de ces corps :

$$C^{20}H^{24}N^2O + 2MnO^4H = C^{20}H^{26}N^2O + 2MnO^2 + O^4$$

Quelque peu vraisemblable que soit une hydrogénation produite par un agent d'oxydation aussi éminent que le permanganate de potassium, j'ai cru cependant, en raison de la compétence de Hesse, devoir contrôler directement cette explication. Les essais d'oxydation précédents suffisent à cet effet.

Si l'on tient compte des rendements en hydrocinchonine obtenus dans les expériences 1, 3 et 4, qui ont été instituées à dessein avec des quantités diminuées de $KMnO^4$, l'équation de Hesse exigerait une consommation de l'agent oxydant, beaucoup plus considérable que celle qui a eu lieu en réalité.

| | $KMnO^4$ | |
|---|---|---|
| | Consommé. | Calculé. |
| 1................ | 0.86 | 1.04 |
| 3................ | 1.14 | 2.37 |
| 4................ | 0.95 | 1.95 |

On pouvait objecter que la formation est plus abondante, d'après la réaction citée plus haut, si l'on oxyde avec une quantité relativement faible de $KMnO^4$. Pour répondre à cette objection, j'ai oxydé 10 parties de cinchonine, telle qu'elle avait été obtenue, au moyen de la base commerciale, par simple lavage à l'alcool, une fois avec 14parties.6 de

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXVI, p. 257.

$KMnO^4$, une autre fois avec 7parties.3. Dans le premier cas, le rendement en hydrocinchonine était de 10 pour 100; dans le second, de 14 pour 100. L'excès de rendement est donc bien en arrière de celui qui a été décrit dans les cas précédents et n'a besoin d'aucune autre explication, si l'on considère quels sont les corps qui entrent en réaction.

D'autre part, le rendement de diverses sortes de cinchonine du commerce, pour lesquelles on a employé le rapport de 10 parties de base à 14parties.6 de $KMnO^4$, a été de nouveau trouvé différent. Ainsi, l'on a trouvé 9, 10 et 15 pour 100.

Tous ces faits prouvent indubitablement que l'hydrocinchonine se rencontre toute formée dans la cinchonine commerciale et que, même pour des raisons extérieures, elle ne peut être un produit d'oxydation.

Je considère comme nécessaire de proposer ici une modification à son nom. L'hydrocinchonine, d'après sa composition, on le verra encore plus loin, est un hydrodérivé de la cinchonine; mais, en réalité, elle ne le serait pas. Les dérivés qui se produisent lors de la réduction de la cinchonine par l'hydrogène naissant, dérivés que Zorn (1) a le premier préparés, ne sont pas, je l'ai déjà montré précédemment (2), et j'ai pu l'observer récemment à plusieurs égards, identiques avec l'hydrocinchonine (3). Étant donné ce fait, la dénomination ne paraît pas justifiée.

Le nom de *cinchotine*, que Hlasivetz (4) a proposé une fois pour la β-quinine, la quinidine ou conquinine actuelle, mais qui n'a jamais été employé dans ce sens, de sorte qu'une erreur n'est pas facilement possible, ne préjuge rien. Cette nouvelle dénomination sera employée dans ce qui suit.

J'ai constaté que la cinchotine (hydrocinchonine, selon Caventou et Willm) est conforme, par ses propriétés extérieures, aux indications que l'on possède. Elle représente de fins prismes ou petites écailles; je n'ai obtenu que par évaporation très-lente de la solution alcoolique des cristaux longs de quelques millimètres, groupés concentriquement. J'ai trouvé exactement, comme Caventou et Willm, le point de fusion à 268 degrés, sans correction; à 277°.3, après correction. La cinchotine est anhydre.

L'analyse de la substance de deux fractions différentes, desséchée entre 100 et 110 degrés, a été faite dans le tube à bec, avec de l'oxyde de cuivre.

1. 0gr.2516 ont donné 0.7070 de $CO^2$ et 0.1802 de $H^2O$.
2. 0gr.2488 — 0.6989 — 0.1901 —
3. 0gr.2515 — 0.1912 de $H^2O$.
4. 0gr.3166 — 28cc.2 de N, à 21°.5, la pression étant de 736mm.3.

| | Trouvé. 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| C | 76.63 | 76.61 | ..... | ..... |
| H | 8.00 | 8.52 | 8.45 | ..... |
| N | ..... | ..... | ..... | 9.78 |
| O | ..... | ..... | ..... | ..... |

| | Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O$. | Trouvé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{26}N^2O$. |
|---|---|---|---|
| C | 77.03 | 76.62 | 77.42 |
| H | 8.11 | 8.32 | 8.39 |
| N | 8.46 | 9.78 | 9.03 |
| O | 5.40 | 5.28 | 5.16 |

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. VIII, p. 279.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 311.

(3) Le sulfate de la base cristallisée de Zorn apparaît en longs prismes mous comme de la soie. Du reste, ils ne sont pas anhydres; ils contiennent $2H^2O$, qui, après la dessiccation à l'air, sont rapidement absorbés de nouveau.

(4) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXXVII, p. 49.

La cinchotine (1) a donc la composition $C^{19}H^{24}N^2O$, qui, du reste, a déjà été déterminée

| | | | |
|---|---|---|---|
| C.............. | 77.48 | 77.27 | 77.42 |
| H.............. | 8.60 | 8.30 | 8.22 |

pour l'alcaloïde obtenu par simple cristallisation fractionnée, alcaloïde essentiellement identique avec la cinchotine, seulement souillé encore par un peu de cinchonine.

L'alcaloïde en question possédait un point de fusion moins élevé, situé, pour des fractions très-différentes, entre 261 et 264 degrés, mais toujours à quelques dixièmes près; d'autre part, j'ai déjà mentionné au début quelques fractions de cinchonine présentant aussi un point de fusion plus élevé que celui de la cinchonine. Dans ces dernières, la teneur en cinchotine est la cause de ce phénomène, et c'est à cette même cause qu'il faut aussi rapporter la différence déjà mentionnée de la forme cristalline des parties les plus facilement solubles de la base libre, ainsi que des sulfates et des tartrates.

SULFATE DE CINCHOTINE

$$(C^{19}H^{24}N^2O)^2H^2SO^4 + 12H^2O \ (?).$$

Ce sel, produit à la manière ordinaire, se dépose par refroidissement de la solution préparée à chaud, en minces prismes cassants, qui, généralement, sont pointus et réunis concentriquement. En solution acide, ils ne présentent pas de fluorescence. Chauffé pendant quelque temps entre 100 et 110 degrés, avec de l'acide sulfurique ordinaire, il donne une masse fondue, rosée, bien soluble dans l'eau; la solution a donné avec $NH^3$ un précipité faiblement jaunâtre qui a été complétement absorbée par l'éther et qui, à l'évaporation, est resté comme une huile d'un jaune faible, laquelle n'a pas cristallisé, même après un repos de plusieurs semaines, mais s'est complétement solidifiée. Elle ressemble donc tout à fait à la cinchonicine, et peut-être y est-elle toujours contenue.

Le sulfate de cinchotine a été obtenu en deux fractions successives et a été analysé après douze ou dix-huit heures de dessiccation sur des plaques poreuses.

*Première fraction.*

1. 0gr.3188 ont perdu, entre 100 et 110 degrés, 0.0747 de $H^2O$.
2. 0gr.2079 ont fourni 0.0547 de $BaSO^4$.

*2e fraction.*

3. 0gr.6717 ont perdu 0.1540 de $H^2O$ et ont fourni 0.1753 de $BaSO^4$.

En rapportant par le calcul à la substance sèche et à 100 degrés, on a le résultat suivant:

| | Calculé pour | | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $(C^{19}H^{24}N^2O)^2$ $H^2SO^4$ | $(C^{20}H^{26}N^2O)^2$ $H^2SO^4$ | 1 | 2 | 3 |
| $H^2SO^4$............ | 14.20 | 13.78 | ..... | 14.43 | 14.26 |
| $11H^2O$ et 1/2...... | 30.00 | ..... | 30.60 | ..... | 30.09 |

Il paraît que le sel, quand il n'a subi aucune efflorescence, contient 12 molécules de $H^2O$, qui exigent une teneur en eau de 31.30 pour 100; ce qui s'accorde avec cette opinion, c'est que la première fraction exposée moins de temps à l'air a fourni aussi une plus grande perte sèche; c'est aussi que le sel exposé à l'air a encore perdu constamment, assez rapidement d'abord, plus tard très-lentement.

Le sulfate anhydre est excessivement hygroscopique et absorbe déjà en deux heures 2 molécules de $H^2O$; il ne change plus de poids, lorsqu'il reste plus longtemps à l'air de la chambre; il ressemble donc aussi, sous ce rapport, beaucoup au sulfate de cinchonine.

0gr.2441 de substance sèche, après avoir été laissés pendant deux heures dans la cage de la balance, pesaient 0.2580. Au bout de vingt-quatre heures, 0.2574.

---

(1) Les valeurs déterminées par Caventou et Willm sont :

| Calculé pour 2 $H^2O$. | Trouvé pour le dernier nombre. |
|---|---|
| 5.21 | 5.44 |

Le sulfate anhydre, même au bout de quatorze jours, n'avait perdu, de 0gr.3047, ou 0.2333 de substance sèche, que 0.0446 de $H^2O$; il en contenait donc encore 0.0268, ce qui correspond à peu près à 4 molécules $^1/_2$ d'eau de cristallisation. Vraisemblablement, l'eau de cristallisation se volatilisera à 2 molécules près.

L'examen du sulfate obtenu seulement par cristallisation fractionnée, qui devait être essentiellement du sulfate de cinchotine, a donné un autre résultat, en tant que sa teneur en eau a été trouvée différente de la précédente.

1. 0gr.4360 de substance desséchée à l'air ont donné 0.0214 de $H^2O$.
2. 0gr.4528 — 0.1453 de $BaSO^4$.

Calculé pour 100 et pour la substance sèche :

| | Calculé pour $(C^{19}H^{24}N^2O)^2H^2SO^4$. | Trouvé. 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| $SO^4H^2$ | 14.20 | .... | 14.23 |
| $2H^2O$ | 5.21 | 5.16 | ..... |

Le sulfate de cinchonine perdant son eau si facilement, la cause de cette différence doit être cherchée peut-être uniquement dans ce fait, que le sel précédent, en vertu de sa teneur en cinchonine, ne se déposait qu'avec 2 molécules de $H^2O$.

### SEL DOUBLE DE PLATINE ET DE CINCHOTINE

Il se précipite de la solution chlorhydrique chaude, étendue, de la base libre, en cristaux granuleux rouge orangé qui sont tout à fait semblables au sel double, précédemment décrit, de la base obtenue par fractionnement. C'est sous cette forme que l'a fourni, par le refroidissement, la lessive-mère filtrée à chaud.

0gr.4330 desséchés à 120 degrés ont fourni 0.1155 de Pt.
0gr.3240 — 0.3817 de AgCl.
et 0.0040 de Ag.

| | Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O(HCl)^2PtCl^4$. | Calculé pour $C^{20}H^{26}N^2O(HCl)^2PtCl^4$. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Pt | 27.85 | 27.31 | 27.53 |
| Cl | 29.95 | 29.37 | 29.55 |

J'ajouterai, pour finir, une observation relative à la présence de la cinchotine dans la cinchonine commerciale : c'est que cette présence paraît être assez générale, depuis que la cinchonine a été obtenue par Caventou et Willm, puis par Hesse, enfin depuis que je l'ai trouvée dans trois espèces de cinchonine certainement différentes. Mais, vu la grande difficulté de séparer complètement les deux alcaloïdes en grandes quantités, la circonstance mentionnée plus haut a une importance désagréable pour les travaux sur la cinchonine à bon marché est facile, du reste, à purifier.

Je mentionnerai encore que, lorsque la grande difficulté de séparer complétement la cinchotine a été constatée, je n'avais plus à ma disposition de grandes quantités des substances avec lesquelles avaient été faites les analyses, etc., de la cinchonine et de ses sels, et que, par conséquent, je n'ai pas démontré certainement que ma cinchonine fût absolument exempte de cinchotine. De plus, dans des substances certainement riches en cinchotine, j'ai fixé la teneur à 2 pour 100; d'autre part, pour des parties traitées différemment, j'ai trouvé une telle concordance dans la composition et dans le point de fusion, que cette cinchonine contenait tout au plus des portions de cinchotine ne méritant plus d'être prises en considération.

Quant à l'objection de Hesse (1), selon laquelle ma cinchonine aurait pu être une homocinchonine, isomère à son homocinchonidine, j'ai déjà ailleurs élevé des doutes à ce sujet (2); je crois pouvoir dire aujourd'hui, avec plus d'assurance encore, que s'il existait une homocinchonine $C^{19}H^{22}N^2O$, elle serait simplement isomère de la cinchonine.

---

## DES PRODUITS D'OXYDATION DE LA CINCHONINE

Par Zd. H. Skraup.

(*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, juin 1879.)

L'action des agents oxydants sur la cinchonine a été étudiée à plusieurs reprises. S. Cloëz et R. Guignet (3), puis J.-A. Wanklyn et E.-T. Chapman (4) ont employé le permanganate de potassium et ont principalement déterminé la transformation de l'azote de l'alcaloïde en ammoniaque et en acide nitrique. Plus tard, Caventou et Willm (5) ont obtenu, à l'aide de cet agent d'oxydation, une série de corps parmi lesquels se trouvait l'hydrocinchonine (que j'ai désignée par le nom de *cinchotine* et à laquelle j'ai reconnu la composition $C^{19}H^{24}N^2O$); ils admettaient qu'elle était toute formée dans la cinchonine commerciale, ce qui a été mis hors de doute par les analyses que j'ai exécutées. Les corps obtenus par Caventou et Willm comprenaient encore un corps soluble dans l'eau, la cinchoténine $C^{18}H^{20}N^2O^3$, une substance qui n'est pas bien définie, réduisant fortement la solution de Fehling; enfin, un acide qu'ils ont nommé *acide carboxycinchonique*. Ce dernier est, d'après Weidel (6), identique avec son acide cinchonique qu'il a obtenu avec d'autres acides, dans l'oxydation de la cinchonine par l'acide nitrique et qu'il a étudié à fond.

Tout récemment, enfin, W. Ramsay et J.-J. Dobbie (7) ont obtenu, en oxydant profondément la cinchonine par le permanganate de potassium, deux corps de nature acide qui n'ont pas encore été étudiés complétement et dont l'un est vraisemblablement identique avec l'acide dicarbopyridique que l'on peut extraire de la quinine soumise au même traitement.

Il a donc paru qu'il y avait grand intérêt à étudier de plus près le dédoublement de la cinchonine dans des conditions déterminées par Caventou et Willm. Ces derniers chimistes eux-mêmes déclaraient que la réaction exécutée était trop peu nette pour pouvoir être exprimée simplement. Lorsque j'ai eu fixé la composition de la cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O$, la cinchoténine $C^{18}H^{20}N^2O^3$, désignée par eux comme le produit principal de l'opération, ne se distinguait de sa substance mère que par $CH^2$ en moins et deux O en plus. Je devais donc être tenté d'explorer la relation entre les deux bases susdites.

Le procédé en question n'ayant été décrit que très-superficiellement par les deux chimistes qui l'ont d'abord exécuté et par Hesse (8), qui l'a examiné plus tard sans faire d'autres observations essentielles, je crois devoir traiter à fond la préparation de la cinchoténine.

Les quantités de permanganate nécessaires pour atteindre le point où la décoloration ne se produit plus que lentement m'ont toujours paru différentes pour diverses sortes de cinchonine, mais je les ai toujours trouvées un peu supérieures à ce qui est indiqué par Caventou et Willm; la proportion recommandée par Hesse n'est qu'un peu plus petite que

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2157.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 311.
(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CVIII, p. 378.
(4) *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 535.
(5) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. supplém. VII, p. 247.
(6) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIII, p. 76.
(7) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 324.
(8) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXVI, p. 255, et t. CLXXVI, p. 233.

celle employée par moi. Caventou et Willm prenaient, pour 100 parties de cinchonine, 120 parties de $KMnO^4$, Hesse en prenait 134 parties, j'en ai employé de 140 à 147.

Le procédé suivant a fourni un rendement satisfaisant en cinchoténine. 200 grammes de cinchonine (1) ont été dissous dans l'eau avec 90 grammes de $H^2SO^4$, et dilués jusqu'à 2 litres; puis, remuant constamment le gobelet de verre qui contenait cette solution et qui reposait dans de l'eau froide, on y faisait tomber goutte à goutte une solution de caméléon à 5 pour 100 (285 centimètres cubes pour 100 centimètres de cinchonine). L'addition de caméléon était réglée de telle sorte qu'il ne se produisait pas d'échauffement.

Additionnés de lessive de soude jusqu'à réaction fortement alcaline, les liquides réunis, séparés de l'hydrate de bioxyde de manganèse, ont donné un précipité formé de cinchotine avec un peu d'hydroxyde de manganèse. On a filtré encore une fois, on a neutralisé à peu près le liquide alcalin avec de l'acide sulfurique étendu, on a saturé d'acide carbonique et on a concentré au bain-marie jusqu'à $1^{lit}.5$. Le liquide primitivement coloré en jaune très-faible prenait toujours alors une coloration brun sombre, et rien n'était changé à ce résultat, quelle que fût la réaction du liquide. Ce liquide épais, qui généralement avait déposé du sulfate de potassium, était additionné d'une fois et demie son volume d'alcool; il fournissait alors un abondant précipité de potassium qui, après avoir été agité longtemps, tout en étant refroidi par un fort jet d'eau, était versé sur un filtre et séparé ainsi. Ensuite, la solution a été concentrée d'abord par distillation, puis par évaporation au bain-marie. Généralement, il se précipitait déjà des cristaux, lorsqu'on versait dans la capsule à évaporation le résidu de la récupération de l'alcool, mais toujours la cristallisation commençait déjà peu de temps après le refroidissement de la solution concentrée. Favorisée par l'agitation, une première cristallisation de cinchoténine se formait de la sorte; la lessive-mère en fournissait encore une seconde et une troisième. En procédant de la sorte, on observait à peine un dégagement de gaz pendant l'oxydation; ce dégagement ne devenait perceptible que quand on filtrait le précipité de manganèse avec la pompe aspirante. En outre, on n'observait pas d'acide difficilement soluble dans l'eau; mais la formation d'un tel acide avait lieu quand on avait ajouté plus de permanganate qu'on n'a dit plus haut, ou quand l'oxydation se produisait à chaud.

Au fur et à mesure que la quantité d'acide augmentait, le rendement en cinchoténine diminuait. Cette dernière se produisait, du reste, aussi exactement avec les mêmes propriétés, quand on oxydait avec moins de solution de manganate, avec la moitié, par exemple. La lessive-mère, oxydée à nouveau, fournissait encore de la cinchoténine; ainsi, 64 grammes de cinchonine ont fourni d'abord 15 grammes, puis 20 grammes de cinchoténine, en sorte que l'on pouvait soupçonner la formation d'un produit intermédiaire.

Les 200 grammes de cinchonine ont fourni 30 grammes de cinchotine et 98 grammes de cinchoténine; le rendement des 170 grammes de cinchonine proprement dite comportait donc 58 pour 100 de la matière première.

La cinchoténine résultant de différentes préparations était toujours identique à elle-même et ressemblait parfaitement à un petit échantillon que j'ai reçu par l'intermédiaire du professeur Lieben, grâce à l'obligeance de MM. Caventou et Willm. Ce m'est un devoir agréable de leur exprimer ici mes remerciements.

Il est difficile d'obtenir la cinchoténine brute par simple cristallisation dans l'eau, car les éléments colorants se précipitent en grande partie avec les cristaux. On la retire plus pure des lessives-mères; le traitement par le sulfure de plomb a été reconnu le meilleur. Voici comment on procédait : on mettait du carbonate de plomb pur dans la solution aqueuse bouillante de cinchoténine, puis on faisait passer de l'hydrogène sulfuré, et lorsqu'on en avait chassé l'excès par un courant d'air, on filtrait.

La cinchoténine cristallisait en aiguilles blanches que je n'ai pas pu obtenir de dimen-

---

(1) La cinchoténine qui en a été obtenue n'a été préparée que récemment; les expériences exécutées comme suit ont été faites avec une matière que fournissaient des opérations exécutées beaucoup plus en petit.

sions mesurables. Les solutions modérément concentrées les donnent, en général, au refroidissement, groupées d'une manière concentrique; les solutions fortement saturées les livrent en agrégats qui ont forme de feuilles et qui se composent d'individus d'un pouce de longueur. Ce sont des solutions assez impures que fournissent les plus belles cristallisations.

Le point de fusion de la cinchoténine est situé entre 197 et 198 degrés (corrigé), vers 180 degrés; il y avait eu un suintement évident. Dans la masse liquéfiée devenue jaune brun, on observe des bulles de gaz bien apparentes, et même après refroidissement complet, il ne se produit pas de solidification.

La solution aqueuse n'est pas du tout précipitée par l'acétate neutre de plomb, elle l'est faiblement par l'acétate basique; le sulfate de cuivre donne particulièrement à l'ébullition un précipité vert-bleu blanchâtre; le nitrate d'argent produit, comme Caventou et Willm l'ont déjà observé, un précipité qui se noircit à chaud. La solution aqueuse longtemps exposée en vase ouvert se recouvre aisément de champignons de moisissure. La cinchoténine est assez facilement soluble dans l'eau chaude ainsi que dans l'eau froide, très-difficilement, au contraire, dans l'alcool presque absolu; toutefois, c'est dans l'alcool aqueux et dans l'eau faiblement alcoolique qu'elle est le plus soluble.

L'acide sulfurique concentré dissout la substance solide à froid, sans changement de couleur; à l'ébullition, elle se colore en jaune, enfin en rouge brun. L'acide nitrique ne produit aucune réaction chromatique. Le permanganate de potasse ne modifie pas la cinchoténine à froid, mais facilement à l'ébullition; le liquide obtenu est presque incolore. Chauffée avec de l'amalgame de sodium en solution faiblement alcoolique, la cinchoténine absorbe sensiblement de l'hydrogène. On n'observe pas de dégagement d'ammoniaque.

Selon Hesse (1), la substance desséchée à l'air contient 3 molécules d'eau de cristallisation. Je n'ai pas pu observer de teneur constante en eau de cristallisation.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0gr.2700 | desséchés à 110 degrés ont donné | 0.0461 | de $H^2O$ | = | 17.07 | pour 100. |
| 0gr.2576 | — | 0.0370 | — | = | 16.95 | — |
| 0gr.3092 | — | 0.0519 | — | = | 16.78 | — |
| 0gr.3191 | — | 0.0502 | — | = | 15.70 | — |
| 0gr.2770 | — | 0.0432 | — | = | 15.56 | — |
| 0gr.2860 | — | 0.0416 | — | = | 15.54 | — |
| 0gr.3060 | — | 0.0442 | — | = | 14.40 | — |

Pour la formule $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,^1/_2$ de $H^2O$, on calcule la teneur en eau à 16.8 pour 100; pour la formule avec $3\,H^2O$, on la calcule à 14.75 pour 100; il est donc vraisemblable que la cinchoténine se dépose avec plus de 3 molécules de $H^2O$, mais qu'elle tombe peu à peu en efflorescence. D'autre part, la combinaison anhydre est extrêmement hygroscopique et doit, par conséquent, être desséchée dans le petit tube. A 110 degrés, cette opération peut durer plusieurs heures sans qu'il y ait modification; déjà, entre 115 et 120 degrés, et ce au bout de peu de temps, se produisent une coloration jaune, une coloration brune, enfin une fusion partielle, et le poids diminue constamment.

L'analyse en tube ouvert ne réussissait jamais; des quantités considérables de charbon restaient sans brûler; avec l'oxyde de cuivre dans le tube à bec, on a toujours aussi obtenu pour le carbone des nombres constants mais trop faibles de 5 ou 6 dixièmes. Les résultats ont été satisfaisants lorsque la combustion a été opérée avec le chromate de plomb; faisons observer, en passant, que l'on a négligé le dosage de l'eau.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2569 | de substance sèche ont donné | avec $PbCrO^4$, dans le tube à bec, | 0.6479 | de $CO^2$. |
| 2. | 0gr.2324 | — | — | 0.5876 | — |
| 3. | 0gr.2444 | — | — | 0.1461 | — |
| 4. | 0gr.2526 | — | — | 0.1452 | — |
| 5. | 0gr.2321 | — | — | 0.1358 | — |

6. 0gr.2618 de substance sèche ont donné 22cc.6 de N à 27°.3, la pression étant de 747mm.4.

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVI, p. 233.

Les analyses faites avec CuO, dans le tube à bec, ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| C............... | 68.23 | 68.69 | 68.60 |
| H............... | 6.76 | 7.04 | 7.00 |

Nombres calculés pour 100 :

| | Calculé pour $C^{18}H^{20}N^2O^3$ | Trouvé. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C........... | 69.23 | 68.77 | 68.96 | ..... | ..... | ..... | ..... | 68.87 |
| H........... | 6.41 | ..... | ..... | 6.64 | 6.38 | 6.50 | ..... | 6.51 |
| N........... | 8.98 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 9.35 | 9.35 |
| O........... | 15.38 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 15.27 |

Ainsi la composition de la cinchoténine, dont il n'y avait pas d'analyses, est réellement $C^{18}H^{20}N^2O^3$.

### SEL DE CINCHOTÉNINE ET DE PLATINE

La meilleure manière de l'obtenir est de concentrer au bain-marie la solution chlorhydrique de la base, additionnée de chlorure de platine ; le sel se dépose à chaud en grands prismes jaune-orangé. En laissant reposer tranquillement à froid, on n'obtient que des cristallisations microscopiques.

$0^{gr}.4667$ de substance desséchée à 115 degrés ont laissé 0.1256 de Pt.

| | Calculé pour $C^{18}H^{20}N^2O^3,2HCl+PtCl^4$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| C........... | 27.31 | 26.91 |

### ACIDE VOLATIL DES PRODUITS D'OXYDATION

Quand on soumet à la distillation le liquide faiblement acide filtré de l'hydrate de bioxyde de manganèse, après oxydation par $KMnO^4$, il passe un liquide nettement acide qui réduit faiblement, mais évidemment, la solution d'argent, et qui, saturé d'eau de baryte et évaporé, fournit de grands cristaux d'un sel de baryum qui présente toutes les propriétés du formiate. Pour opérer plus facilement une séparation aussi complète que posssible de l'acide volatil, j'ai, dans une oxydation, opéré avec 33 grammes de cinchonine, comme je l'ai décrit plus haut, séparé d'abord la cinchotine, puis la cinchoténine; j'ai ensuite acidulé par l'acide sulfurique la lessive-mère de la cinchoténine et j'ai distillé à l'eau, en remplaçant à plusieurs reprises le liquide distillé.

Au moyen du liquide distillé, exempt d'acide sulfurique, j'ai préparé le sel de baryte, et, au moyen de sa solution concentrée, j'ai obtenu deux cristallisations, enfin le résidu un peu coloré de la lessive-mère desséchée. Chacune de ces trois fractions a fourni les réactions caractéristiques avec la solution d'argent, avec l'acide sulfurique concentré, avec l'acide sulfurique et l'alcool et a enfin donné à l'analyse des valeurs concordant avec la composition du formiate de baryte.

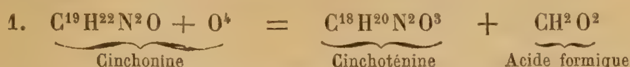
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Première fraction. | $0^{gr}.4783$, | desséchés à 100 degrés, ont donné | 0.4145 | de $BaCO^3$. |
| Deuxième — | $0^{gr}.5242$ | — | 0.4542 | — |
| Troisième — | $0^{gr}.1844$ | — | 0.1579 | — |

| | Calculé pour $Ba(CHO^2)^2$ | Trouvé. 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Ba............ | 60.35 | 60.26 | 60.25 | 59.49 |

Il résulte de là que l'acide volatil est de l'acide formique sans mélange d'une trace d'un second acide. La quantité d'acide formique était assez considérable. 23 grammes de cinchonine, qui contenaient encore environ 3 grammes de cinchotine, ont donné 4 grammes de formiate de baryte correspondant à $1^{gr}.6$ d'acide formique, c'est-à-dire, si l'on se reporte aux 20 grammes de cinchonine pure, un rendement de 8 pour 100.

Tout cela prouve que la formation de l'acide ne doit pas être attribuée à une réaction

secondaire, mais au premier dédoublement de la cinchonine, lequel fournit simultanément la cinchoténine. Cette réaction peut-être exprimée par l'équation

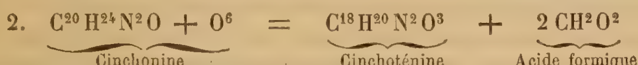


$$1.\quad \underbrace{C^{19}H^{22}N^2O + O^4}_{\text{Cinchonine}} = \underbrace{C^{18}H^{20}N^2O^3}_{\text{Cinchoténine}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique}}$$

qui exige un rendement de 106 de cinchoténine et de 15.6 d'acide formique pour 100 de la cinchonine entrée en réaction. L'infériorité de rendement en ces deux corps est, du reste, assez considérable, mais facile à expliquer, vu la facilité relative de décomposition et les longueurs de la préparation.

En ce qui concerne spécialement la cinchoténine, je présume que, pendant les évaporations répétées, elle devient, en grande partie, incristallisable; les observations que j'ai rassemblées en élaborant les lessives-mères de la substance pure sont d'accord avec ce fait. Le décel de l'acide formique explique aussi le dégagement de gaz qui a toujours lieu.

Le dédoublement précédent pourrait, du reste, s'expliquer aussi, si l'on prenait pour base la formule de la cinchonine telle qu'elle a été admise jusqu'aujourd'hui, car d'après l'équation



$$2.\quad \underbrace{C^{20}H^{24}N^2O + O^6}_{\text{Cinchonine}} = \underbrace{C^{18}H^{20}N^2O^3}_{\text{Cinchoténine}} + \underbrace{2\,CH^2O^2}_{\text{Acide formique}}$$

une cinchonine peut produire, en même temps qu'une « Cinchoténine », deux « Acide formique ». Mais les circonstances de la réaction sont contraires à cette interprétation.

Caventou et Willm ont employé pour 100 parties de cinchonine 120 parties de $KMnO^4$, Hesse en a pris 134, et moi j'en ai dépensé, en moyenne, 144 (1).

L'équation 1 exige pour 100 parties d'alcaloïde 143 grammes de l'agent d'oxydation; l'équation 2 en exige 205 grammes. Les quantités effectivement consommées se rapprochent beaucoup de la première condition, mais s'écartent considérablement de la seconde; il faut encore considérer que, dans une réaction qui fournit l'acide formique, si facilement oxydable, on s'explique facilement un petit excès d'oxygène consommé, mais on ne voit pas pourquoi le processus ne se déroulerait pas jusqu'au bout.

Il me semble donc que cette réaction confirme d'une manière précieuse la formule de la cinchonine telle que je l'ai instituée.

J'ai dit plus haut que l'acide nommé par Caventou et Willm acide carboxycinchonique et qui, selon Weidel (2), n'est autre que son acide cinchonique, ne se produit jamais que par une oxydation profonde; ce fait prouve que sa formation est connexe avec la décomposition ultérieure de la cinchonine. La formule, si, bien entendu, l'on écarte l'hypothèse d'une fixation de carbone, ne peut pas être $C^{20}H^{14}N^2O^4$, mais devrait être scindée, c'est-à-dire qu'elle deviendrait $C^{10}H^7NO^2$. Du reste, le dédoublement, décrit par Weidel, de l'acide cinchonique en acide quinolique $C^9H^6N^2O^4$ et en acide cinchoméronique $C^{11}H^8N^2O^6$, dédoublement qui se produit uniment et sans formation d'acide carbonique et d'acide oxalique, est difficile à expliquer. L'alcaloïde trouvé par Weidel (3) parmi les produits d'oxydation devrait, d'après son origine, être rangé entre la cinchoténine et les acides formés; il est, en tout cas, vraisemblable que, par dédoublement prolongé de certains groupes et introduction d'atomes d'oxygène, le caractère basique de la combinaison primitive se perd de plus en plus et qu'il finit par se former, comme membres extrêmes, des acides.

Je me propose de continuer l'étude de la cinchoténine et d'étudier, en première ligne, ses relations avec les produits inférieurs d'oxydation de la cinchonine, ainsi que la connexité de ces derniers.

(1) Les nombres de MM. Caventou, Willm et Hesse ne permettent pas une comparaison exacte, parce que la quantité de cinchotine à déduire n'est pas connue. En ce qui concerne mes expériences, qui ont fourni, en moyenne, 13 pour 100 de cette dernière, le calcul indique pour la cinchonine pure une consommation de 163 grammes de $KMnO^4$, consommation intermédiaire entre celle qu'exige l'équation et les 179 grammes nécessaires, si l'acide formique produit est aussitôt oxydé complétement en acide carbonique.

(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIII, p. 76.

(3) *Wien Acad. Ber.* (2e division), t. LXXII, p. 1. — *Iahresbericht für Chemie*, etc., pour 1875, p. 770.

# CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA CINCHONIDINE

Par MM. Zd.-H. Skraup et G. Vortmann.

Mémoire présenté à l'Académie des sciences de Vienne, le 18 juillet 1878 (1).

(Travail exécuté dans le laboratoire du professeur Ad. Lieben.)

Il y a quelque temps, l'un de nous (2) a incidemment exprimé l'hypothèse que la cinchonidine découverte par Winkler, et dont l'isomérie avec la cinchonine avait été soupçonnée par Pasteur, puis fixée expérimentalement par Hesse (3), n'avait pas la composition $C^{20}H^{24}N^2O$, que l'on admet généralement d'après ces deux derniers chimistes, mais possédait, comme la cinchonine, la formule $C^{19}H^{22}N^2O$. En outre, l'un de nous, se fondant sur ce que la cinchonidine, comme Weidel (4) l'a démontré, fournit, avec l'acide nitrique, les mêmes produits d'oxydation que son isomère, a signalé la possibilité que la cinchonidine, oxydée par le permanganate de potasse, fournît d'abord aussi de l'acide formique et un corps de même composition que la cinchoténine, et peut-être lévogyre.

Nous avons entrepris de contrôler l'exactitude de ces suppositions et, par conséquent, nous avons pris surtout, pour sujet de notre travail, la formule de la cinchonidine.

Le sulfate de cinchonidine provenait de la maison Trommsdorff; il était formé de longues aiguilles d'un blanc éclatant; je l'ai dissous dans l'eau; je l'ai décomposé par l'ammoniaque; j'ai lavé à l'eau complétement l'alcaloïde; je l'ai desséché à l'air; il pesait 130 grammes; puis, trois fois de suite, je l'ai laissé en contact pendant onze heures avec 1 litre $^1/_2$ d'éther chaque fois, en agitant fréquemment. Le premier extrait éthéré a laissé 29 grammes de résidu, le second 11 grammes, le troisième 59 grammes. Les 29 grammes, facilement solubles dans l'éther, ne contenaient guère, indépendamment d'éléments colorants, que de la quinine, ainsi qu'on a pu s'en convaincre en les transformant en sulfate neutre et en interrogeant la réaction par l'acide sulfurique étendu, par l'eau de chlore et l'ammoniaque, par le sel de Seignette et l'iodure de potassium. Le résidu du second extrait éthéré contenait peu de quinine; le résidu du troisième n'en contenait presque pas.

Le résidu épuisé par l'éther était du reste encore, bien que très-faiblement, fluorescent en solution sulfurique acide; je l'ai transformé en sel neutre et j'en ai précipité la solution aqueuse par le sel de Seignette. J'ai jeté sur le filtre le tartrate ainsi séparé; la liqueur séparée par le filtre n'a pas donné de précipité par l'ammoniaque, même après quelque repos; quant au tartrate, je l'ai dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et je l'ai précipité par l'ammoniaque.

Il faut faire observer à ce sujet que cette dernière opération doit être effectuée à froid, circonstance que les prescriptions de Hesse, suivies ici dans ce qu'elles ont d'essentiel (5), ne mentionnent pas.

La cinchonidine se précipite déjà, à une faible chaleur, sous forme d'une masse molle et résineuse; cette masse se solidifie très-promptement et devient cristalline, mais elle entraîne très-facilement avec elle des quantités importantes de tartrate non décomposé.

(1) Traduit pour le *Moniteur scientifique*, d'après les *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, fascicule 2, 1879, page 226.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 311.

(3) *Justus Liebig's Annalen der chemie*, t. CLXXXV, p. 334, et *Moniteur scientifique*, avril 1878, p. 420.

(4) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften*, de Vienne, 2e division, t. LXXII, p. 1.

(5) La seule différence est que Hesse précipite d'abord par le sel de Seignette et qu'il sépare ensuite par l'éther les alcaloïdes extraits du précipité obtenu. Nous n'avons suivi l'ordre inverse que parce que l'homocinchonidine récemment découverte est, d'après Koch (*Pharmaceutische Post*, 1877, p. 207), facilement soluble dans l'éther, et que nous voulions la concentrer dans une fraction si notre matière l'avait renfermée. Nous ne sommes cependant pas parvenus à trouver des quantités notables d'autres bases que la cinchonidine et la quinine.

Ce fait se produit également, soit que l'on ajoute à l'ammoniaque la solution saline acide, soit que l'on suive l'ordre inverse.

La base, ainsi débarrassée à peu près complétement d'autres alcaloïdes du quinquina, contenait encore des éléments colorants, ce qui tenait en partie à un fâcheux hasard; nous n'avons pas réussi à les éliminer en transformant la base en chlorhydrate neutre et en la faisant cristalliser. Du reste, les cristaux compactes qui se forment en premier lieu sont presque absolument incolores, mais en très-petite quantité, et ceux qui se précipitent plus tard entraînent avec eux la plus grande partie des impuretés, de sorte qu'en évaporant les lessives-mères, on obtient des cristallisations beaucoup plus belles. Toutefois, après un long repos des dernières lessives-mères, sombres et faiblement acides, il s'est séparé des individus complétement incolores et bien développés.

J'ai ensuite opéré, au moyen du sel de Seignette, des précipitations fractionnées, de manière à éliminer les premières parties colorées du tartrate et à précipiter ensuite presque complétement la cinchonidine. Le précipité parfaitement blanc, ainsi obtenu, a fourni une cinchonidine dont la solution alcoolique chaude n'était plus que faiblement colorée et qui, après des cristallisations répétées, a laissé déposer des cristaux tout à fait purs.

Nous nous sommes assurés qu'en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, on peut obtenir aussi, bien qu'avec une plus grande perte, de la cinchonidine d'une parfaite pureté.

La base libre a été ainsi obtenue sous la forme des prismes compactes que l'on connaît; elle se dissolvait avec une facilité relative dans l'alcool, très-difficilement, au contraire, dans l'éther; elle ne pouvait donc pas être de l'homocinchonidine, car cette dernière, on l'a déjà remarqué, serait, d'après Koch, facilement soluble dans l'éther. En solution sulfurique acide, la base libre ne présentait pas la moindre fluorescence. C'est ce que Hesse (1) a aussi constaté dans son plus récent Mémoire.

Le point de fusion est situé à 210°.5 (corrigé); il n'a pas changé après cristallisations ultérieures. Hesse, opérant sans doute sur une préparation qui contenait encore de la quinine, l'a trouvé situé à 206°.5 (corrigé). Un très-bel échantillon de cinchonine, provenant de la fabrique de Kerner, et que nous devons à l'obligeance de M. le professeur Vogel, fondait à peu près à la même température, et un troisième spécimen, que M. le docteur Weidel a mis à notre disposition, fondait à une température un peu inférieure, c'est-à-dire entre 208 et 208°.4 (corrigé). Ce dernier spécimen est la même cinchonidine que le docteur Weidel avait soumise à l'oxydation par l'acide nitrique.

Nous avons trouvé le point de solidification à des températures très-différentes pour une seule et même substance; il était situé généralement entre 197 et 188 degrés (sans correction), mais parfois encore plus bas. La cinchonidine complétement pure ne se décompose pas le moins du monde en fondant, et elle se prend, par le refroidissement, en une masse d'un blanc de neige.

L'expérience acquise dans l'analyse de la cinchonine nous a déterminés à opérer la combustion également dans le tube à bec. Nous avons employé, à cet effet, de la substance desséchée entre 100 et 110 degrés :

A. — *Cinchonidine préparée par nous* :

1. 0gr.2588 ont fourni 0.7336 de $CO^2$ et 0.1851 de $H^2O$.
2. 0gr.2645 — 0.7524 — 0.1897 —
3. 0gr.3047 — 0.3047 — 27cc.2 de N pour 748mm.8 et 24°.0.

B. — *Cinchonidine du professeur Vogel.*

4. 0gr.2654 ont fourni 0.7548 de $CO^2$ et 0.1874 de $H^2O$.

C. — *Cinchonidine du docteur Weidel.*

5. 0gr.3105 ont donné 27cc.6 de N pour 740mm.5 et 20°.6.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2155.

*Dans 100 parties :*

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C.......... | 77.30 | 77.57 | ..... | 77.55 | ..... |
| H.......... | 7.94 | 7.96 | ..... | 7.84 | ..... |
| N.......... | ..... | ..... | 9.88 | ..... | 9.87 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O$. | Trouvé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O$. |
|---|---|---|---|
| C............ | 77.55 | 77.47 | 77.92 |
| H............ | 7.48 | 7.91 | 7.79 |
| N............ | 9.53 | 9.88 | 9.09 |

Si l'on tient compte des erreurs inévitables, les nombres obtenus s'accordent bien avec la formule présumée, mais non pas avec celle qui a été maintenue jusqu'à présent.

*Sel double de platine.* — En précipitant à froid une solution de cinchonidine contenant un excès d'acide chlorhydrique, on obtient le sel double, sous forme d'un précipité jaune, devenant peu à peu cristallin et ressemblant extrêmement à la combinaison de cinchonine; dans les solutions chaudes, il se dépose peu à peu des cristaux lourds, d'un beau jaune orange, plus vivement colorés que le sel de cinchonine. La liqueur filtrée, décantée à chaud, fournit bientôt des prismes brillants qui sont presque jaune d'or.

On trouve des indications diverses, relativement à la teneur en eau, — de cette substance. Selon Hesse (1), le sel desséché à 100 degrés contient encore 1 molécule de $H^2O$ qui ne se dégage qu'à 130 degrés; Jœrgensen (2), dans sa communication la plus récente sur les periodures acides des alcaloïdes, dit qu'il suffit de dessécher à 100 degrés pour obtenir la combinaison anhydre et que le poids de cette combinaison ne diminue plus, même quand on chauffe à 133 degrés. Les nombres suivants montrent que, desséché à l'air ou au-dessus de l'acide sulfurique, le sel ne contient toujours que 1 molécule de $H^2O$ qui, du reste, se dégage à 100 degrés en partie, mais difficilement, à 130 degrés complétement, mais jamais avant dessiccation prolongée. La combinaison anhydre est excessivement hygroscopique; il est presque impossible de la peser à l'air libre; abandonnée dans la cage de la balance, dans un creuset sur lequel le couvercle repose sans appuyer, elle reprend complétement, en douze heures, l'eau qu'elle avait perdue. Le sel de platine et de cinchonidine se décompose aussi, quand on chauffe avec précaution; il abandonne alors une très-petite quantité de carbone.

L'analyse de sels doubles, préparés diversement et à l'aide de diverses fractions de la cinchonidine, a donné les valeurs suivantes :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.4183 | chauffés | jusqu'à 120 degrés | ont perdu | 0.0100 | de $H^2O$. |
| 2. | 0gr.8598 | — | entre 120 et 138° | — | 0.0204 | — |
| 3. | 0gr.4319 | — | — 120 et 130° | — | 0.0114 | — |
| 4. | 0gr.4664 | — | jusqu'à 140 degrés | — | 0.0109 | — |
| 5. | 0gr.5164 | — | pendant six heures à 100 degrés | — | 0.0060 | — |
| | | | pendant trois autres heures entre 120 et 130 degrés... | — | 0.0066 | — |
| | | | En tout.......... | — | 0.0126 | — |

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^2O$............ | 2.39 | 2.37 | 2.63 | 2.34 | 2.48 |

| Moyenne. | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.(HCl)^2PtCl^4 + H^2O$. |
|---|---|
| 2.44 | 2.48 |

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXXV, p. 222.
(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XV, p. 65.

1. 0gr.4083 de substance sèche ont fourni 0.1140 de Pt.
2. 0gr.5038 — 0.1395 —
3. 0gr.4205 — 0.1164 —
4. 9gr.4558 — 0.1269 —
5. 0gr.4336 — 0.1176 —
6. 0gr.4321 — 0.5127 de $CO^2$ et 0.1422 de $H^2O$.
7. 0gr.3980 — 0.4675 — 0.1320 —
8. 0gr.5408 — 0.6468 de ClAg et 0.0082 de Ag.
9. 0gr.3750 — 0.4525 — 0.0029 —

Dans 100 parties :

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C...... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 32.36 | 32.04 | ..... | ..... |
| H...... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 3.65 | 3.69 | ..... | ..... |
| Pt...... | 27.92 | 27.69 | 27.68 | 27.90 | 27.97 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Cl...... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 30.08 | 30.10 |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.(HCl)^2PtCl^4$. | Trouvé en moyenne. | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O.(HCl)^2PtCl^4$. |
|---|---|---|---|
| C............ | 32.25 | 32.20 | 33.28 |
| H............ | 3.39 | 3.67 | 3.61 |
| Pt............ | 28.01 | 27.87 | 27.46 |
| Cl............ | 30.13 | 30.09 | 29.54 |

*Chlorhydrate de cinchonidine :* $C^{19}H^{22}N^2O.HCl + H^2O$. — Nous avons obtenu ce sel sous deux formes observées par Hesse, c'est-à-dire en cristaux compactes, presque toujours développés isolément et en prismes ténus, disposés en houppes. Les premiers cristaux apparaissent généralement dans des solutions qui ne sont pas trop concentrées ; les seconds dans des solutions sursaturées, et le liquide épais qui, même à froid, reste quelque temps sans cristalliser se prend rapidement en un agrégat de prismes qui ressemblent presque à des cheveux. J'ai pris, pour faire l'analyse, le sel mentionné plus haut, obtenu dans une lessive-mère acide ; il était complétement neutre ; je l'ai fait recristalliser dans l'eau.

1. 0gr.4423 chauffés jusqu'à 120 degrés ont perdu 0.0221 de $H^2O$.
2. 0gr.5301 ont fourni 0.2147 de ClAg et 0.0015 de Ag.

Si l'on rapporte à 100 :

| | On calcule pour $C^{19}H^{22}N^2O.HCl + H^2O$. | On trouve : 1. | 2. | On calcule pour $C^{20}H^{24}N^2O.HCl + H^2O$. |
|---|---|---|---|---|
| ClH............ | 10.47 | ..... | 10.36 | 10.06 |
| $H^2O$........... | 5.19 | 5.00 | ..... | 4.96 |

*Sulfate neutre de cinchonidine.* — L'étude de ce sel présentait un intérêt d'autant plus élevé que, d'après les indications précédentes, l'homocinchonidine (1), connue depuis peu et possédant également, d'après Hesse, la composition $C^{19}H^{22}N^2O$, ne diffère de la cinchonidine que par certaines particularités de son sulfate neutre ; nous étions donc amenés à examiner, à ce point de vue, la combinaison de cinchonidine. Notre intention de faire une étude comparative a été vaine, parce qu'il ne nous a pas été possible d'avoir de l'homocinchonidine.

La cinchonidine complétement pure, bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que la réaction acide disparaisse, fournit très-rarement, après s'être refroidie, des cristaux isolés, mais se prend généralement en un conglomérat d'aiguilles excessivement minces, de consistance gélatineuse. Cette même cinchonidine, mise sur du papier buvard, se contracte extraordinairement et fournit ainsi des masses qui ont un aspect nettement cristallin, mais auxquelles l'épithète de « cornées » n'en est pas moins applicable. A l'état

(1) Roch. *Pharmaceutische Post für* 1877, p. 207 ; Hesse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2156 et XI, p. 1164.

sec, arrosée de chloroforme, elle se gonfle en prenant un aspect nettement gélatineux. Ce sont là des propriétés que l'on donne comme caractéristiques du sulfate d'homocinchonidine; elles sont certainement insuffisantes pour permettre de le considérer comme une combinaison particulière.

L'analyse de la substance desséchée de 100 à 120 degrés a donné les résultats suivants :

0gr.3568 ont fourni 0.1192 de $BaSO^4$.

| | Calculé pour $(C^{19}H^{22}N^2O)^2H^2SO^4$ | Trouvé. | Calculé pour $(C^{20}H^{24}N^2O)^2H^2SO^4$ |
|---|---|---|---|
| $H^2SO^4$............. | 14.29 | 14.05 | 13.73 |

Quant à la teneur en eau du sulfate, elle coïncide également, d'après nos observations, avec celle que l'on attribue au sulfate d'homocinchonidine.

Le sel s'était desséché sur le papier à filtre; nous avons constaté que le papier ne s'humectait plus sous l'influence de la pression; dès lors, nous ne l'avons plus laissé exposé que quelques heures à l'air; il ne contenait pas plus de 2 molécules de $H^2O$; on a trouvé 4.99 pour 100 et calculé 4.99; après une exposition un peu plus longue, il ne contenait plus que 0.1 pour 100 d'eau de cristallisation. La substance d'une seconde préparation se montra tout à fait anhydre; elle ne pouvait pas, du reste, être le sulfate anhydre obtenu par Hesse dans des circonstances qui ne sont pas connues. Lors d'une troisième préparation, nous avons desséché, aussi peu de temps que possible, sur une plaque poreuse, le sel obtenu; nous avons obtenu un sel dont la teneur en eau correspondait très-approximativement à 6 molécules; nous avons trouvé 14.11 pour 100 et calculé 13.60; mais un second dosage n'a plus accusé que 5 molécules de $H^2O$; on a trouvé 11.70 pour 100 et calculé 11.59. Le sel desséché n'augmente presque pas de poids à l'air libre, même au bout de trente-six heures; mais au-dessus de l'eau, il absorbe, dans le même temps, 3 molécules de $H^2O$ environ; on a trouvé 7.27, on calcule 7.29 pour 100; mais cette quantité se dégage complétement après vingt-quatre heures de séjour à l'air libre.

De tous ces dosages, il résulte que le sulfate de cinchonidine perd de l'eau très-facilement et qu'une simple exposition à l'air suffit pour lui faire abandonner presque toute celle qu'il contient, que dans un air très-humide ledit sulfate absorbe de l'eau à nouveau et que la quantité d'eau de cristallisation trouvée dans un cas déterminé est donc une affaire de hasard. Ces résultats ne contredisent pas d'anciennes indications de Hesse (1).

Mais de là il résulte que l'on est loin de pouvoir, à l'exemple de Hesse, dans sa plus récente communication (2), invoquer comme caractère distinctif la propriété que possède le sulfate d'homocinchonidine de perdre complétement son eau à l'air. Du reste, le sulfate de cinchonidine du commerce se comporte autrement qu'on ne l'a décrit pour la combinaison pure. Le sel provenant de la maison Trommsdorff, sel notablement souillé de quinine, comme on l'a déjà dit, contenait 6 molécules de $H^2O$ (on a trouvé 13.56 et calculé 13.60); après dessiccation, il récupérait déjà, en peu de temps et à l'air libre, 2 molécules de $H^2O$. Cette attitude différente ne devait-elle pas être attribuée au mélange de sulfate de quinine.

Sans vouloir le moins du monde contester qu'en dehors de la cinchonine et de la cinchonidine il existe encore d'autres bases du quinquina, ayant la composition $C^{19}H^{22}N^2O$, nous croyons devoir émettre l'opinion que les faits connus jusqu'à présent ne suffisent pas pour démontrer l'existence de la base homocinchonidine, et que la supposition déjà émise antérieurement (3) et d'après laquelle l'homocinchonidine ne serait que de la cinchonidine pure sera licite, tant que l'on n'aura pas trouvé de différences frappantes entre les deux bases.

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXXV, p. 338.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1164.
(3) Skraup. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 311.

Quoi qu'il en soit, les résultats analytiques communiqués jusqu'à présent mettent hors de doute que la cinchonidine a réellement pour formule $C^{19}H^{22}N^2O$.

OXYDATION DE LA CINCHONIDINE PAR $KMnO^4$

La cinchonidine a été oxydée comme l'avait été la cinchonine, selon le procédé que l'un de nous a décrit, avec les quantités qu'il a indiquées pour cette dernière base (1). Nous n'avons qu'à ajouter que nous avons employé pour l'oxydation le produit commercial encore souillé de quinine. La liqueur séparée de l'hydrate de bioxyde de manganèse ne présentait ici également qu'une faible couleur jaune; elle laissait monter des perles gazeuses, à chaud ou dans un espace raréfié, et elle était très-nettement fluorescente, vraisemblablement par suite de sa teneur en quinine, mais additionnée de NaOH, même jusqu'à réaction fortement alcaline, elle n'a donné qu'un précipité très-insignifiant qui se composait d'hydroxydule de manganèse.

Une solution de ce genre, obtenue par oxydation de 20 grammes de sulfate de cinchonidine brute, correspondant à 16gr.8 de base, a été distillée dans le courant de vapeur d'eau, après acidulation par l'acide sulfurique. Un liquide à réaction nettement acide a distillé; il réduisait la solution d'argent. Après avoir été saturé par l'eau de baryte et réduit par l'évaporation à un petit volume, il a donné de grands cristaux d'un sel de baryte qui, d'après toutes les réactions, était le formiate. Il en a été de même de la lessive-mère desséchée. Le sel était encore anhydre, et analysé, dans les deux fractions décrites, il a fourni des nombres mettant hors de doute que l'acide était de l'acide formique et n'était que cela.

1. 0gr.5081 de sel desséché à 100 degrés ont fourni 0.4393 de $BaCO^3$
2. 0gr.2010 — — 0.1732 —

| | Calculé pour $Ba(CHO^2)^2$ | Trouvé. 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| Ba......... | 60.35 | 60.12 | 59.95 |

Pour isoler le produit d'oxydation qui avait pris naissance avec l'acide formique, nous avons évaporé au bain-marie, jusqu'à un petit reste, le résidu du matras neutralisé, s'il s'agissait du cas précédent, sinon la liqueur séparée du bioxyde de manganèse par filtration et neutralisée, et, comme il a été décrit précédemment pour la cinchoténine, nous avons éliminé le sulfate de potassium au moyen de l'alcool. La solution débarrassée enfin aussi de l'alcool a déposé, peu de temps après le refroidissement, de nombreux cristaux traversés d'une huile brune, lesquels s'augmentèrent encore par un repos ultérieur. Ces cristaux ont été séparés par filtration, triturés avec de l'alcool presque absolu qui a absorbé l'huile, mais point les cristaux; on a filtré à l'aide de la pompe à succion; on a enfin lavé à l'alcool jusqu'à ce que la liqueur filtrée fût incolore, et on les a ainsi obtenus presque complétement blancs. Dans le liquide de lavage alcoolique, il se forme encore des cristaux après l'évaporation; il s'en forme également dans la première lessive-mère aqueuse. Le rendement a été plus satisfaisant quand on a opéré sur de grandes masses que quand on mettait en œuvre de petites quantités de matière.

Ainsi 10 grammes de sulfate de cinchonidine ont fourni 1gr.2, puis 1gr.4 de cristaux desséchés à l'air; mais 100 grammes de sulfate ont fourni 38 grammes de ces cristaux, c'est-à-dire 14, 16 et 45 pour 100 du poids de la cinchonidine entrée en réaction.

Une étude plus approfondie de ce corps a révélé qu'il était réellement isomère avec la *cinchoténine* et qu'il lui était aussi très-analogue. Pour accuser cette relation et pour rappeler qu'il dérive de la cinchonidine, nous le nommerons *cinchoténidine*.

On ne peut qu'incomplétement, en faisant cristalliser ce corps dans l'eau, le débarrasser d'une impureté qui le colore; il se dissout assez bien dans l'eau bouillante, mais plus dif-

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, prochain fascicule, c'est-à-dire fascicule 3, t. CXCVII.

ficilement dans l'eau froide ; il ne s'y dissout pas même dans la proportion de 1 pour 500 ; on le purifie mieux en le faisant cristalliser dans de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'alcool. On obtient des cristaux tout à fait blancs en faisant bouillir la cinchoténidine pendant quelque temps avec de l'alcool absolu qui l'absorbe, du reste, très-difficilement, à peu près dans la proportion de 1 pour 600. Le liquide séparé, par le filtre, de la partie non dissoute n'abandonne presque rien en refroidissant ; quand on le distille jusqu'à un septième environ du volume primitif, il se précipite des cristaux filamenteux d'un blanc de neige. Pour les avoir exempts d'alcool, il faut les faire cristalliser dans l'eau.

En faisant évaporer la solution de la cinchoténidine dans l'alcool absolu, on obtient cette base sous forme des cristaux filamenteux déjà mentionnés qui ne sont pas sans ressemblance avec les champignons de moisissures. La cinchoténidine cristallise dans l'eau en prismes allongés assez compactes, qui se réunissent rarement en groupes ; dans la lessive-mère, ils paraissent clairs comme l'eau, ou du moins transparents ; mais quand on les a retirés, ils ne tardent pas à blanchir, même après avoir été desséchés avec soin.

M. le professeur Von Lang a eu l'obligeance d'opérer la détermination cristallographique de la cinchoténidine et de nous transmettre les résultats de ce travail, en nous permettant de les publier :

*Système cristallin : monocline.*

$a : b : c = 1.121 : 1 : 0.457$

$ac = 91°48'$.

Formes : 100, 110, 101, 101.

| Angles. | | Calculés. | Observés. |
|---|---|---|---|
| 101.100 | = | 66°.17 | 66°.15′ |
| $10\bar{1}$.100 | = | 69°.28′ | 69°.35′ |
| 101.$\bar{1}$01 | = | ...... | 44°.20′ |
| 110.100 | = | ...... | 48°.15′ |
| 110.$\bar{1}$10 | = | 83°.30′ | ...... |
| 110.101 | = | ...... | 74°.28′ |
| 110.$10\bar{1}$ | = | 76°.27′ | ...... |

La solution aqueuse de la cinchoténidine est fluorescente, mais à peine ; la solution acide dans l'acide sulfurique l'est aussi, mais un peu plus nettement. La fluorescence la plus remarquable est celle de la solution nitrique. Ce phénomène doit-il être attribué au corps lui-même ou ne proviendrait-il pas d'un mélange de quinine, car la fluorescence paraît diminuer au fur et à mesure des cristallisations successives. La question doit provisoirement demeurer indécise.

La solution aqueuse présente une réaction neutre ; une seule goutte d'acide ajouté détermine une réaction acide. La cinchoténidine, on l'a déjà dit, se dissout très-difficilement dans l'alcool absolu et dans l'eau froide ; l'alcool très-étendu est le meilleur dissolvant de cette base. Les acides étendus, ainsi que les alcalis, puis l'eau de baryte, la dissolvent aisément ; mais il est très-difficile d'isoler les combinaisons qui se produisent, car on obtient généralement des résidus sirupeux.

L'acide carbonique la précipite des solutions alcalines, ainsi que de la solution dans l'eau de baryte. Nous n'avons pu faire cristalliser que le sulfate neutre.

Vis-à-vis des sels d'argent, de cuivre et de plomb, la cinchoténidine présente une attitude tout à fait analogue à la cinchoténine.

Elle donne, en effet, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, lourd, corné, assez difficilement soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'ammoniaque ; la solution aqueuse, ainsi que la solution ammoniacale, se réduisent un peu à l'ébullition. Le sulfate de cuivre donne un précipité vert-bleu blanchâtre ; le sous-acétate de plomb le précipite à peine ; je ne dis point l'acétate. La formation de tous les précipités est favorisée par l'ébullition.

L'acide sulfurique concentré dissout déjà à froid la cinchoténidine en un liquide presque incolore qui, à l'ébullition, devient jaune, puis enfin rouge brunâtre. L'acide nitrique donne également une solution d'un jaune faible; cette solution ne devient pas foncée à chaud.

Le point de fusion est fixé à 256 degrés (corrigé). A 230 degrés, il y a une sorte de suintement (*sinterung*); à partir de 238 degrés environ, brunissement. Au moment de la fusion, la masse se colore en brun très-sombre et se décompose avec dégagement tumultueux de gaz, de sorte que le niveau dans le petit tube s'élève de plusieurs centimètres.

Cristallisée dans l'eau, la cinchoténidine se dépose avec 3 molécules de $H^2O$; mais elle en perd une partie par repos prolongé. A l'état anhydre, la cinchoténidine est excessivement hygroscopique; aussi opère-t-on avec la combinaison hydratée les analyses élémentaires. Elles réussissent parfaitement dans un courant d'hydrogène.

1. $0^{gr}.3164$ de substance ont fourni 0.6810 de $CO^2$ et 0.2074 de $H^2O$.
2. $0^{gr}.3191$ — 0.6864 — 0.2049 —
3. $0^{gr}.2993$ — 0.6449 — 0.1981 —
4. $0^{gr}.3031$ — $21^{cc}.5$ de N à $745^{mm}.9$ et $24^{o}.7$
5. $0^{gr}.2961$ — $20^{cc}.9$ — $750^{mm}.9$ et $25^{o}.7$

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 58.70 | 58.66 | 58.74 | ..... | ..... |
| H | 7.27 | 7.13 | 7.35 | ..... | ..... |
| N | ..... | ..... | ..... | 7.77 | 7.77 |
| O | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |

| | Calculé pour $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|
| C | 59.01 | 58.70 |
| H | 7.13 | 7.25 |
| N | 7.65 | 2.77 |
| O | 26.21 | 26.28 |

1. $0^{gr}.5081$ chauffés jusqu'à 130 degrés ont fourni 0.0746 de $H^2O$.
2. $0^{gr}.2998$ — — 0.0445 —

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| $H^2O$ | 14.68 | 14.84 |

| | Calculé pour $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|
| $H^2O$ | 14.78 | 14.74 |

La manière dont la solution aqueuse de cinchoténidine se comporte en présence de la lumière polarisée circulairement, est, comme on l'avait supposé, précisément l'inverse de la manière dont se comporte la solution de cinchoténine; la solution aqueuse de cinchoténidine est en effet lévogire. On a trouvé

$$\alpha_D = - 189 \text{ degrés.}$$

Déviation directe = — $0^{o}.8$.

La quantité de substance dans 1 gramme de solution étant 0.002124,
La longueur du tube étant 200 millimètres.

Nous donnons la valeur de la déviation sous toutes réserves, car, vu la difficile solubilité du corps dans l'eau et cette circonstance que l'appareil de Wild mis à notre disposition ne permettait que l'insertion de tubes courts, la déviation directe était très-faible.

Les déterminations faites jusqu'à présent permettent de reconnaître que la cinchoténidine ressemble beaucoup à la cinchoténine isomène, mais n'est pas identique avec elle. De même que la cinchoténine, la cinchoténidine ne possède que des propriétés faiblement basiques, et, à en juger d'après la manière dont elle se comporte en présence des alcalis et des sels métalliques ainsi que d'après d'après la facilité avec laquelle ses

combinaisons alcalines sont décomposées par l'acide carbonique, elle présente le caractère d'un phénol. Combien renferme-t-elle de groupes d'hydroxyle? C'est ce que des expériences ultérieures nous apprendront.

Parmi les combinaisons de cinchoténidine, nous avons essayé d'abord de préparer un sel de potassium; cependant sa solution s'évaporait en laissant une masse sirupeuse qui ne présentait même pas trace de cristallisation. Le chlorhydrate neutre se comportait de même.

*Le sulfate neutre de cinchoténidine* préparé par saturation de la base libre par l'acide sulfurique étendu (quantité calculée) cristallise très-difficilement, et il faut attendre des semaines, avant qu'apparaissent les premiers cristaux, jolis petits prismes blancs; mais, la quantité cristallisée était toujours relativement petite. Le sel a été débarrassé, sur une plaque poreuse, de la lessive-mère un peu colorée, lavé à l'aide de quelques gouttes d'eau et enfin desséché à l'air libre. La solution présente une réaction nettement acide et une fluorescence bleue, le sel lui-même est excessivement soluble dans l'eau.

0gr.2776 chauffés jusqu'à 120 degrés ont perdu 0.0160 de $H^2O$ et ont fourni 0.0815 de $Ba.SO^4$

| | Calculé pour $(C^{18}H^{20}N^2O^3)^2.H^2SO^4 + 2\ ^1/_2\ H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $H^2O$ | 5.86 | 5.76 |
| $H^2SO^4$ | 12.77 | 12.35 |

*Le sel double de platine* se produit dans la solution chlorhydrique de cinchoténidine, solution chaude, étendue, en beaux feuillets d'un rouge orangé vif; il est assez soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, mêmeà la température ordinaire, et se dépose, par évaporation lente de cette menstrue, en tablettes minces, friables, rarement en cristaux compactes de la couleur du bichromate de potassium; M. le professeur Von Lang a eu aussi l'obligeance de déterminer ces cristaux.

*Système cristallin: Rhombique:*

$a : b : c = 1 : 0.9462 : 0.9083.$

Formes observées: 001, 010, 101, 101...

| | | Calculé. | Observé. |
|---|---|---|---|
| $110.1\bar{1}0$ | = | ..... | 93°.10′ |
| $101.10\bar{1}$ | = | ..... | 95°.30′ |
| 101.110 | = | 62°.28′ | 62°.38′ |
| 110.010 | = | 43°.10′ | 43°.25′ |

Ce nous est un devoir agréable d'exprimer à M. le professeur Von Lang nos meilleurs remercîments.

Le sel est anhydre; après dessiccation, jusqu'à 120 degrés, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

0gr.4703 de substance desséchée à 115 degrés ont donné 8.0837 de Pt.
0gr.3725 — à 115 — 0.0657 —
0gr.3093 — à 115 — 0.3138 de AgCl.
0.0031 Ag.

| | Calculé pour $(C^{18}H^{20}N^2O^3)^2(HCl)^4PtCl^4$. | Trouvé. 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| Pt | 17.79 | 17.80 | 17.90 | ..... |
| Cl | 25.60 | ..... | ..... | 25.41 |

Cette composition est insolite, mais caractéristique, parce que la cinchoténine fournit, dans les mêmes conditions, le sel simplement acide.

Les produits de dédoublement décrits jusqu'à présent s'obtiennent par un procédé ana-

logue à celui qui sera décrit pour la cinchonine dans un autre Mémoire (1). Ici également l'équation

$$\underbrace{C^{19}H^{22}N^2O + 4O}_{\text{Cinchonidine.}} = \underbrace{C^{18}H^{20}N^2O^3}_{\text{Cinchoténidine.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}$$

s'accorde bien avec la quantité de permanganate de potassium, employé pour la réaction, quantité qui était exactement la même que pour l'oxydation de la cinchonine ; on pourrait tirer de là une confirmation de la formule nouvellement établie pour la cinchonidine, de la même manière que l'un de nous a fait en décrivant la cinchoténine.

Nous n'avons pas pu observer de formation de produits difficilement solubles, de nature acide, même pas lorsque la lessive-mère incristallisable de la cinchoténidine brute était soumise à une nouvelle oxydation. Il faudra des essais ultérieurs pour élucider ce point semblant annoncer que le dérivé de la cinchonidine se comporte autrement que la cinchoténine.

Le départ de l'un de nous du laboratoire nous empêche de continuer ce travail en commun ; l'autre se réserve de publier un second travail sur la cinchoténidine et ses dérivés.

---

## FALSIFICATIONS DES SUBSTANCES ALIMENTAIRES (2)

### La loi allemande.

(Suite. — Voir février, p. 224.)

Depuis que les matériaux rassemblés pour servir de base à la loi précédente ont été présentés au Reichstag pendant la session de 1877-78, les progrès de la science, ainsi que l'expérience pratique de la police hygiénique, ont apporté des additions et des modifications telles qu'un remaniement partiel de ces matériaux nous semble indiqué. L'édition (officielle) présente, comme la première, plutôt une compilation d'exemples choisis dans le but de donner une indication plus précise aux besoins législatifs qu'un exposé complet.

La Commission sanitaire impériale a fait envoyer aux magistrats une circulaire par laquelle elle demandait si des mesures avaient été prises pour les examens techniques, scientifiques, des substances alimentaires, et quelles étaient ces mesures ; elle demandait aussi dans quelle proportion ces examens avaient eu lieu pour les substances d'importance première et dans combien de cas ils avaient conduit à une condamnation judiciaire. Des réponses reçues, il paraît que :

1° Dans un petit nombre de villes, c'est-à-dire à Augsburg, Barmen, Darmstadt, Eisenach, Erlangen, Flensburg, Fürth, Gœttigen, Hagen, Hof, Karlsruhe, München, Rheydt, les examens des substances alimentaires et usuelles sont faits par des instructeurs en chimie appartenant à des établissements scolaires scientifiques.

2° Qu'à Gera, Gœrlitz, Hildesheim, Kaiserlautern, Kœln, Kœmghütte, Mainz, Metz, Münster, Witten, ces examens sont faits par des gens compétents commis à cet effet par les Commissions sanitaires, etc.

3° Que dans un plus grand nombre de villes, le public a pris l'initiative avec une émulation digne d'éloge et, sous la conduite d'hommes de l'art, des Sociétés se sont formées, ayant pour objet le contrôle des substances alimentaires et usuelles et, dans les cas nécessaires, la provocation de poursuites judiciaires ; de telles Sociétés existent à Bayreuth, Chemnitz, Iremkfurt a. M., Hamburg, Insterburg, Magdeburg, Weimar.

4° Qu'un bien plus grand nombre de villes ont confié ces examens *ex officio* à des

---

(1) Dans le fascicule suivant.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, février 1880, p. 219.

hommes de l'art : Altona, Baden-Baden, Berlin, Benthen, Bochum, Breslau, Brieg, Burg, Cannstatt, Charlottenburg, Coburg, Crefeld, Danzig, Dessan, Dortmund, Düsseldorf, Elberfeld, Elbing, Erfurt, Essen, Freiburg, Frankfurt a. O., Glauchau, Hagen, Halberstadt, Hamm, Harburg, Heilbronn, Iserlohn, Kassel, Lomdsberg a. W., Leipzig, Liegnitz, Mannheim, Meerane, Menel, Minden, Mülheim a. Rh., Naumburg a. S,, Neisse, Oberhaussen, Offenbach, Potsdam, Quedlinburg, Regensburg, Reutlingen, Solingen, Stettin, Stralsund, Ihorn, Irier, Ulm, Weissenfels, Wesel, Wiestaden, Worms, Würzburg, Zeitz, Zwickau.

5° Enfin, que dans un certain nombre de villes il existe un contrôle spécial sur la viande et sur le lait, à Altenburg, Aschersleben, Bomberg, Bielefeld, Brandenburg a. d. H., Coblentz, Cottbus, Erimmitschau, Gotha, Greifswald, Guben, Kiel, Lübeck, Lüneburg, M. Gladbach, Osnabrück, Pforzheim, Prenzlau, Rostock, Spandau, Stargard i. Pomm., Stolp, Stralsund, Zittau.

## I. — Farines.

On appelle farine le produit pulvérisé obtenu en écrasant le produit de certains grains et particulièrement du froment, du seigle et de l'orge.

Elle est formée de cellulose et d'albumine (gluten), d'amidon et de sels (phosphates), qui sont les parties nutritives. La farine peut se trouver mêlée par un traitement défectueux pendant la mouture, surtout par le nettoyage incomplet des grains, à des champignons, à du seigle ergoté (*secale cornutum*), mélange qui altère sa valeur nutritive et peut la rendre même dangereuse.

Vu la grande pulvérisation de la farine qui, dans ses masses considérables, empêche l'accès de l'air; vu la dissolubilité de l'albumine, sous l'influence de l'humidité, cette substance alimentaire de première importance a une faible consistance. La mouture des grains humides et non aérés, leur grande humidité et leur échauffement sur les meules de certains moulins, compromettent aussi la consistance et la qualité de la farine. Les phénomènes qui indiquent que la farine commence à s'avarier, sont : l'humidité pendant l'échauffement; la farine prise en boule et une odeur désagréable connue ordinairement sous le nom d'*odeur de tonneau;* sa réaction devient alors acide. Dans cette altération de la farine, les matières albumineuses insolubles deviennent de plus en plus solubles, en raison directe de l'acidité anormale qui s'y développe. Cette farine perd alors d'une façon notable son aptitude à la cuisson. Le pain lève mal; il est mou, collant et assez indigeste. Le pain de sarrazin, dont l'usage commence à se répandre, est plus difficile à digérer. On a observé dans la farine de commerce des éléments hétérogènes qui nuisent fort à sa qualité, les uns se trouvent mêlés accidentellement aux grains ou pendant la mouture, les autres y sont ajoutés avec intention.

Les additions volontaires ont pour but en partie une augmentation fallacieuse du poids, en partie une amélioration de la qualité et de l'aptitude à la cuisson.

Dans les farines accidentellement impures, on trouve de la poussière et des mélanges terreux, qui adhèrent au grain, faute d'une préparation suffisante; puis des champignons (ergots de seigle, rouille); en outre, des grains hétérogènes. Après la mouture sur des meules de grès, on trouve de la poussière provenant de leur usure et en quantité notable. Les additions intéressées ayant pour objet d'augmenter le poids, ne se rencontrent guère que dans quelques moulins et chez quelques négociants; elles sont de deux sortes. Dans certains cas, ce sont des matières minérales de nul usage pour l'alimentation; dans d'autres cas, ce sont des substances végétales n'entraînant aucun dommage dans l'organisme. Dans les substances minérales que nous voulons désigner, on compte du sulfate de baryte, du plâtre, de la craie, etc.

Il est un fait reconnu, c'est qu'on importe de Rotterdam en Allemagne, sous le nom de *farine artificielle,* une farine mélangée de plâtre ou de sulfate de baryte. Le ministère du commerce de Prusse a dû prévenir le public contre l'achat de telles farines. On a constaté jusqu'à une addition de 30 pour 100 de plâtre; pour le sulfate de baryte, on en a trouvé de 16 à 20 pour 100. Ces deux mélanges augmentent d'autant le résidu incombustible de la farine, qui, sans cela, ne monte pas à plus de 2 pour 100. Quant aux mélanges

végétaux, qui ont pour objet d'augmenter le poids, nommons tout d'abord la farine des légumineuses : pois, lentilles, haricots, fèves et lupins, même la farine de sarrazin autant que le permet le prix de ce produit. Ce dernier cas, paraît-il, est plus fréquent en France qu'en Allemagne; ici, les lupins et les fèves, tout au plus, sont meilleur marché que les grains. On doit encore mentionner l'addition de farine de maïs, de pommes de terre séchées et pulvérisées et d'amidon; de la sorte peu d'albumine et une qualité de farine moins nutritive.

On mélange aussi les meilleures espèces de farine avec du seigle, et les qualités inférieures offrent un mélange d'orge et d'avoine. Ces mélanges, tout en étant malhonnêtes, ne sont pas préjudiciables à la santé. D'ailleurs, la cuisson de la farine de pois et de pommes de terre avec la farine de seigle est une vieille coutume allemande. Pour approprier au four des farines gâtées ou pour faire un pain passable avec de mauvaise farine, de même que pour donner à ce pain plus de poids, on fait un usage frauduleux d'alun, de sulfate de cuivre et autres sels analogues qui, mêlés à la pâte, la rendent plus maniable. Ces artifices communiquent au pain une apparence de blancheur, de mollesse, facilitent l'emploi de mauvaises farines et, par l'usage d'une plus grande quantité d'eau, le rendent plus lourd et le maintiennent frais plus longtemps, et cela sans que le pain paraisse humecté ni collant. Comme le sulfate de cuivre noircit et cause dans le pain, par sa transformation en sulfure, l'apparition de taches grisâtres, on a substitué à ce sulfate du sulfate de zinc.

Bohl et Eulenberg ont rencontré, dans les cendres de telles farines ainsi falsifiées, de 3.1 à 3.5 pour 100 d'oxyde de zinc. Le zinc, ainsi que le plomb, peut se trouver dans le pain, surtout quand celui-ci a été cuit dans des fours chauffés avec des bois de déchet recouverts antérieurement d'une couche de peinture de zinc ou de plomb.

Parmi les aliments colorés où entre de la farine, se trouvent particulièrement les nouilles, dont nous ne devons pas manquer de faire mention et dont la couleur était due, non au jaune d'œuf ni au safran, mais à l'acide picrique. Relativement aux falsifications indiquées ci-dessus et en ce qui concerue l'hygiène, le mélange de la farine avec le sulfate de baryte, le plâtre, l'alun, le sulfate de cuivre et de zinc et d'autres substances minérales, doit être considéré, à plusieurs points de vue, préjudiciable à un moindre degré que la coloration des nouilles qui est tout à fait nuisible à la santé. Tous les autres procédés ci-dessus mentionnés ont pour effet de diminuer la valeur nutritive de cette substance alimentaire de premier ordre.

La preuve manifeste de ces falsifications peut s'obtenir par l'examen microscopique ou par l'analyse chimique.

**Résumé.**

On doit comprendre sous le nom de farine les grains de certaines graminées préparées par la mouture. Comme procédés de falsication de la farine, on a observé :

*a.* — De la farine de pois, lentilles, haricots, pommes de terre.

Ces farines ne sont pas dangereuses pour la santé, mais doivent être réputées de mauvaise foi et réduisent la valeur alimentaire;

*b.* — Du plâtre, du sulfate de baryte, de la craie, du carbonate de magnésie et d'autres substances minérales dont l'usage, dans certaines circonstances, est délétère;

*c.* — De l'alun, du sulfate de cuivre et d'autres sels métalliques analogues qui, dans la préparation de la pâte, portent un préjudice énorme à la santé.

De même, la coloration des nouilles ou vermicelles avec l'acide picrique, au lieu de jaune d'œuf ou de safran, est criminelle. Tous ces procédés de falsification sont très-faciles à reconnaître.

## II. — Confiseries.

Sous le titre suivant nous comprenons un ordre de substances que, pour la facilité du développement, nous diviserons comme il suit :

1° La pâtisserie se distinguant du pain par sa préparation et l'addition de certains ingrédients; nous y trouvons les gâteaux, les tartes, le pain d'épices, le gâteau de miel, etc.

2° Les confiseries :

*a.* — Massepains, fruits candis, pralines, petites tablettes de chocolat, etc.
*b.* — Imitations plastiques de toutes sortes de sujets faits avec des substances comestibles.

3° Bonbons et préparations analogues en sucre pour la plus grande partie, avec ou sans liqueur ou autre matière dans l'intérieur.

4° Sucs de fruits, gelées, limonades.

5° Liqueurs.

6° Glaces.

7° Pâtés.

8° Pastilles et dragées :

Gâteaux de menthe poivrée, grains d'anis, graines de semen-contra, de gingembre, enveloppées de sucre.

Dans le trafic des objets ci-dessus mentionnés, on peut considérer deux ordres de faits : d'une part au point de vue hygiénique ; de l'autre, au point de vue légal. Les objets relatifs à l'art en question sont souvent traités de manière à revêtir une meilleure apparence sous le rapport de la composition et du poids. En outre, à raison de leur préparation et de la manière dont ils sont empaquetés et conservés, il leur arrive plus d'une fois de contracter des propriétés fort nuisibles à la santé. La première série des faits annoncés n'est pas, au point de vue de l'hygiène, de première importance. On le comprendra si nous mentionnons que les objets en question sont, pour la plupart, des objets superflus dont l'on peut se passer et qui ne sont consommés que par une faible partie de la population. Il faut cependant mentionner que notamment les sucs de fruits, les gelées et limonades dont les malades et les convalescents de toutes les classes de la société font un usage assez considérable, subissent maintes falsifications, si bien que, à la place de substances de bonne provenance, on n'obtient que des imitations sans valeur.

Les confiseries se rattachant à la seconde division et qui peuvent devenir nuisibles à la santé, offrent à l'examen un intérêt considérable. On a livré à la consommation des objets, appartenant à toutes les branches dont nous avons parlé, et qui avaient dans leur composition des éléments toxiques.

La petite confiserie, les bonbons de prix inférieur ont donné particulièrement lieu à cette remarque. Dans leur fabrication on use souvent de couleurs vénéneuses. Ce sont ces bonbons notamment qui. vu leur bas prix, servent de friandises aux enfants dont l'organisation délicate résiste mal à l'absorption de substances si dangereuses. En thèse générale, on peut appliquer à la confiserie ce que nous avons dit à propos de la farine et du pain.

Ici également, on a fait usage, pour augmenter le poids, de substances telles que le plâtre, le sulfate de baryte. Dans la fabrication du gâteau de miel, on remplace souvent le miel qui est coûteux par de mauvais sucre de pommes de terre qui est moins cher. A propos de cette allusion aux substances qui peuvent devenir nuisibles à la santé, nous renvoyons le lecteur aux articles *Sucre* et *Bière*. Nous devons aussi faire mention de ce fait : dans la cuisson de ces substances, on se sert parfois de carbonate d'ammoniaque (sel de corne de cerf), lequel se trouve souvent dans le commerce renfermer du plomb, et a donné lieu déjà à des empoisonnements saturnins.

Dans la préparation des substances qui forment l'objet de notre seconde division (pâtisserie), on a plus d'une fois rencontré aussi des falsifications dangereuses. Une grande partie de ces objets se trouvent fabriqués et mis en vente, non-seulement chez les confiseurs proprement dits, mais encore rencontrent un grand débit dans le commerce illégal que pratiquent d'autres marchands qui vendent toutes sortes de comestibles ; de plus, ces objets sont vendus dans les foires. Ce sont surtout les bonbons et les imitations plastiques de toutes sortes de sujets, faites avec le sucre et autres matières comestibles, qui reçoivent des couleurs soit isolément, soit dans leur masse entière. Quand même ces objets ne seraient faits que pour la vue, des fleurs, des figures fabriquées en pâte et autres choses destinées à l'orne-

mentation, ils ne laissent pas de tomber entre les mains avides des enfants. A part l'emploi de couleurs toxiques (jaune de chrome, préparations au cuivre, gomme-gutte, etc.), qui ont été réellement employées dans la fabrication des objets ci-dessus mentionnés, nous ne devons pas oublier de dire que, précisément pour les bonbons, il a été souvent fait des additions considérables de parties minérales. Le plâtre, le sulfate de baryte, le sable, ont été découverts jusque dans la proportion de 25 pour 100.

Comme nous l'avons dit précédemment, les gelées, les sucs de fruits et limonades sont fréquemment falsifiés. Ces fraudes sont conduites de manière que des mélanges de solutions sucrées, d'acides, d'épices et de couleurs, parfumés pour la plupart avec des éthers et des essences artificiels, arrivent dans le commerce sous le nom de *saines et loyales préparations*. Cette fraude est d'autant plus lucrative que les sucs de fruits vrais, etc., sont fort coûteux. Les matières qui servent à fabriquer ces sortes d'imitations peuvent aussi, dans certains cas, devenir dangereuses pour la santé. Ainsi, on emploie, à titre de parfums et d'épices, des préparations dangereuses, telles que eau d'amandes amères, essence de poires (consistant en acétate d'éther amylique, lequel éther renferme souvent de l'alcool amylique). Une partie de la matière nommée en dernier lieu sert souvent pour la fabrication de fruits.

On peut en dire de même de bien des liqueurs. Ainsi, on a remarqué des cas d'empoisonnement provenant de liqueurs persico renfermant de l'acide prussique.

Dans certaines liqueurs (eau dorée de Dantzig), on a coutume de mettre de la poussière d'or, ce procédé serait sans danger, mais si, au lieu d'or, on emploie une imitation contenant du cuivre et du zinc, il peut survenir des accidents.

Dans les pâtés, à part l'emploi de couleurs toxiques, affectés à l'ornementation, on a trouvé du mercure et de l'antimoine. Tout récemment, on a constaté des cas d'empoisonnement à la suite d'absorption de glaces. Les objets mentionnés tout d'abord sous la rubrique 8 sont aussi très-souvent falsifiés dans le commerce. Les falsifications affectent ici un double aspect : d'une part, au lieu du contenu à recouvrir de sucre, c'est-à-dire les grains d'anis, les amandes, etc., on se sert de succédanés sans valeur; de l'autre, pour augmenter le poids de la couverture de sucre, on s'est servi de parties minérales plus lourdes. Pour donner aux enveloppes une apparence plus séduisante, on emploie toutes sortes de couleurs voyantes. Ces matériaux d'emballage, bonbonnières, etc., ont occasionné plusieurs empoisonnements. Il faudrait donc pour l'emballage, comme surtout pour la coloration des marchandises, ne faire usage que de substances tout à fait innocentes que l'on peut se procurer pour toutes les nuances.

Ainsi, le confiseur a à sa disposition pour la coloration de ses marchandises les couleurs suivantes, qui sont tout à fait sans danger :

Pour le blanc : farine fine, amidon ;

Pour le rouge : cochenille, carmin, garance, sucre de betterave, de cerise ;

Pour le jaune : safran, faux safran (carthame), curcuma ;

Pour le bleu : solution d'indigo, laque ;

Pour le vert : suc d'épinards, mélange de couleurs jaunes et bleues non délétères ;

Pour le violet : mélange bleu et rouge non délétère ;

Pour le marron : sucre brûlé, sucre de réglisse ;

Pour le noir : encre de Chine, etc., etc.

On peut toujours vérifier ces falsifications avec la plus grande certitude, au moyen du microscope ou de l'analyse chimique.

**Résumé.**

On frelate la confiserie avec une foule de substances minérales, qui servent à augmenter le poids. Par certaines additions pendant la cuisson, des substances nuisibles sont mêlées à la pâtisserie. On les trouve aussi très-fréquemment dans les ornements faits après coup. La confiserie proprement dite, bonbons et objets analogues, est souvent préparée avec du sucre peint de couleurs toxiques. Nous en dirons autant pour les imitations

plastiques en tout genre. On a constaté dans ces objets toutes sortes de poudres minérales formant additions frauduleuses. On fabrique des gelées, des sucs de fruits et des limonades avec du sucre, des acides, des épices, des matières colorantes et de l'essence. De telles préparations n'ont qu'un prix très-minime. Les liqueurs, les pastilles et les dragées se trouvent très-souvent falsifiés ou sont fabriqués d'une manière partiellement nuisible à la santé. On a constaté des cas d'empoisonnement après l'usage de pâtés et de glaces. Dans l'emballage de bien des objets de confiserie, on se sert de matériaux colorés avec des substances toxiques, et, de cette façon, des empoisonnements ont eu lieu. La preuve de toutes ces falsifications et de ces mélanges nuisibles est facile à établir.

### III. — Sucre.

Par *sucre* on entend la substance cristallisée, retirée de la betterave ou de la canne à sucre. C'est une matière nutritive de l'application la plus diverse et de la consommation la plus étendue.

La fabrication du sucre consiste essentiellement dans la purification du suc de la plante employée, de sa concentration par la chaleur, de sa cristallisation et de la séparation des cristaux de la lessive-mère, très-riche en sucre. Cette lessive est la mélasse. Il y a une grande différence entre la mélasse, selon qu'elle provient de la betterave ou de la canne à sucre. La mélasse de la canne à sucre est de couleur un peu douteuse, mais comme le suc retiré des cannes est toujours pur, elle forme un aliment d'un goût et d'une qualité très-acceptable. La mélasse de betterave, au contraire, par la richesse du suc en matières albumineuses qu'on ne peut pas entièrement en séparer, certaines combinaisons organiques et des sels (surtout des sels alcalins), possède un goût repoussant, salé, une odeur de fétidité et a une action telle sur le canal digestif, qu'on n'en doit point ou du moins qu'on n'en devrait point faire usage dans l'alimentation. Ces propriétés de la mélasse se reportent aussi sur le sucre, quoique dans une certaine mesure et selon qu'il est plus ou moins raffiné. Le sucre entièrement raffiné approche autant que possible d'un produit chimiquement pur.

La fabrication du sucre qui, par sa nature même, ne peut être faite que par de grands fabricants, est ordinairement confiée, — surtout en ce qui concerne la fabrication du sucre de betterave, — à des hommes de l'art, des techniciens habiles. Elle offre donc ainsi une certaine sécurité contre des produits mélangés, soit intentionnellement, soit autrement, et qui pourraient être nuisibles à la santé, d'autant plus que par sa couleur, son goût, ainsi que par la manière dont il se dissout dans l'eau, la qualité du sucre est facilement reconnaissable, même pour les personnes les moins expérimentées. On a aussi peu à craindre des mélanges accidentels par l'emploi des ustensiles nécessaires à la fabrication du sucre; des substances nuisibles ou toxiques se rencontrent rarement et en quelques endroits seulement; nous voulons parler ici des combinaisons de sels de baryte et de strontiane dans la préparation de la mélasse; d'autres, telles que les sels de plomb ne se rencontrent plus tout.

On trouve encore de certaines garanties contre les mélanges impurs dans la grande propreté que le fabricant est tenu de conserver pour ses instruments de fabrications, vaisseaux de cuivre, robinets de laiton, etc. Cependant, par une pratique partout établie et depuis longtemps en usage, on donne régulièrement au sucre raffiné, au moyen de substance colorante, une plus grande apparence de blancheur. Les falsifications par l'addition de sulfate de baryte, de plâtre, de farine, de dextrine, dont on a à différentes reprises fait mention, sont incompatibles avec la fabrication du sucre en pain; elles peuvent tout au plus se rencontrer dans le sucre en poudre, et après avoir passé par les mains de marchands peu consciencieux. Des falsifications telles que celles que nous venons d'énumérer se trahissent facilement aux yeux du consommateur, par leur insolubilité dans l'eau.

Des métaux nuisibles, tels que le cuivre et le zinc, provenant de l'usage de vaisseaux de cuivre et de laiton, ne se rencontrent pas dans le sucre, ou si on les y trouve, c'est alors en quantités insensibles.

Quant à la coloration, elle a pour but de compenser les taches jaunâtres qui ne manquent pas, même dans les sucres les mieux raffinés; on colore avec du bleu qui donne au produit une apparence plus blanche, et cette manipulation est générale, du moins, en ce qui concerne le sucre de betteraves, dans toutes les fabriques allemandes. Le *bleu carminé*, teinture assez vantée, n'a pas rencontré grande faveur. La couleur qu'on emploie le plus souvent est l'*outremer*.

On ne peut se servir de l'une ou de l'autre de ces teintures que dans la mesure qu'exige la faible coloration jaune du sucre, car tout surplus de teinture donne naissance à un défaut contraire, une coloration bleuâtre assez prononcée. On ne trouve donc le bleu en général, surtout quand la coloration jaunâtre du sucre est assez intense, qu'en très petites quantités. Cependant, en décantant avec soin, on peut toujours recueillir, sous la forme d'un léger dépôt bleu, tout l'outremer contenu dans une tasse de café ou de thé. L'outremer n'est pas nuisible à la santé; de plus, il est insoluble dans l'eau.

Certains sucres ont une mauvaise odeur très évidente, qu'on pourrait comparer à l'odeur de l'urine; on peut facilement s'en convaincre en ouvrant tout à coup et respirant dans un sucrier qui a été fermé pendant plusieurs heures. Cette mauvaise odeur n'appartient qu'au sucre de betteraves, et provient d'une petite quantité de mélasse qui y est restée attachée; elle peut se trouver dans le sucre avant le raffinage, ou dans celui qui a été mal raffiné.

La mélasse de betterave ne devrait, en aucune façon faire partie de l'alimentation, tant à cause des grandes quantités de sels qu'elle contient, surtout de sels alcalins, qu'à cause des substances organiques azotées, dont l'influence sur l'organisme est délétère. On l'utilise ordinairement avec avantage, soit en en faisant du sucre cristallisé par fabrication secondaire, soit en s'en servant pour la fermentation et pour la distillation des eaux-de-vie, soit comme engrais. Certains fabricants cependant ont mis en vente de la mélasse de betterave épurée, destinée aux classes ouvrières. L'épuration consiste dans la diminution de la mauvaise odeur, et l'amélioration de cette couleur sale-foncé, particulière à cette mélasse; mais, dans cette épuration, on n'élimine pas les parties nuisibles à la santé. La mélasse de sucre de canne, à l'encontre de la mélasse de betterave, est exempte de tous les défauts que nous venons de reprocher à cette dernire; elle n'est pas, en conséquence de la grande pureté du suc de canne, chargée de sels et de substances azotées. Le sirop en circulation dans le commerce sous le nom de sirop des colonies est en majeure partie du sirop de fécule de pommes de terre. Celui-ci est si peu coûteux, qu'il a chassé des marchés la mélasse de sucre de canne. La question est de savoir si cette mélasse de fécule ne demande pas un contrôle plus sévère, car elle est très répandue dans les classes populaires.

Mentionnons surtout ce fait : tout récemment, deux auteurs travaillant isolément, M. Clout à Rouen, et M. Ritter à Nancy, ont constaté une quantité d'arsenic assez considérable, arsenic provenant d'acide sulfurique dont ils se servaient pour la transformation de la fécule en sucre de pomme de terre. Bien des espèces de sucre de pomme de terre sous la forme liquide, comme lessive-mère de sucre d'amidon solide, contiennent des substances nuisibles à la santé, et qui ont été découvertes par Neubaur, par Mohr et d'autres auteurs en quantité plus considérable que le sucre d'amidon solide lui-même. (Voir les articles sur la bière et sur le vin).

Dans le sucre raffiné, on ne trouve pas de sucre d'amidon. Ce dernier se trouve au contraire très souvent dans les sucres de qualité inférieure.

Les impuretés dont nous venons de faire mention, se reconnaissent toutes à l'analyse chimique.

**Résumé.**

On entend seulement par sucre le produit cristallisé de la canne à sucre ou de la betterave. La mélasse de sucre de betterave, à cause de sa mauvaise odeur et de la grande quantité de sels qu'elle contient, est délétère; la mélasse de sucre de canne n'offre pas les mêmes inconvénients. Le sucre de betterave doit être entièrement exempt de mélasse, ou

n'en doit au plus contenir qu'une très faible quantité. On se sert, pour faire disparaître la coloration jaunâtre que conserve encore le sucre après le raffinage, surtout le sucre de betterave, d'une légère addition d'outremer. Ce procédé peut ne pas être considéré comme nuisible à la santé. Une falsification répandue de la mélasse de sucre de canne dans le commerce est l'addition de sucre d'amidon; on trouvera plus de détails sur ce sujet dans le chapitre *Bière*.

## IV. — Viande, Saucisses.

On sait que des animaux malades sont souvent abattus et que leur viande est livrée à l'alimentation. L'abattage a lieu dans des circonstances diverses. Dans certaines localités, il n'est pas rare qu'on abatte les animaux malades, soit pour faire servir leur viande dans le ménage, soit pour la donner à des domestiques ou à des journaliers. D'autres fois, la viande d'animaux malades est vendue ouvertement comme marchandise d'une valeur moindre; ceci se passe ordinairement dans de petites localités. Les acheteurs ne manquent ordinairement pas; ils pensent que, quoique la viande ne provienne pas d'animaux tout à fait sains avant l'abattage, son usage n'aurait cependant pas de conséquences funestes.

Dans d'autres cas encore, l'abattage des bêtes malades a lieu par ordonnance de police.

D'après la loi prussienne concernant les bêtes atteintes de maladie, les animaux souffrant d'affection pulmonaire doivent être abattus et la viande peut, après refroidissement complet, être mise en vente. La mort, ou plutôt l'abattage des bêtes malades, se fait sous la surveillance d'un vétérinaire officiel.

Dans ce cas, la vente de la viande dont l'usage paraîtrait nuisible est défendue, tandis que, dans le cas précédent, l'animal malade n'a pas toujours été examiné avant ou après la mort par les gens compétents.

Dans la plupart des cas, les bêtes atteintes de maladie sont abattues secrètement, ou du moins, les acheteurs ne savent pas qu'ils acquièrent de la viande malade. Il y a beaucoup de bouchers qui font profession d'abattre les bêtes en mauvais état. Dans bien des maladies qui affectent les animaux, la viande ne subit pas de changements qui la rende dangereuse pour la santé de l'homme, ni qui lui ôte de sa valeur alimentaire. Beaucoup de ces maladies qui provoquent l'abattage des animaux, à cause de la difficulté qu'offre leur guérison, appartiennent à cette catégorie; par exemple les fractures, les grandes blessures.

Dans certaines autres maladies internes, même dans celles qui, ordinairement se terminent par la mort, et qui font considérer l'abattage des animaux atteints comme profitable, la viande n'éprouve pas toujours, du moins dans les premiers moments, des changements considérables.

La viande des moutons qui souffrent du tournis, celle des ruminants qui souffrent de la poitrine sans encore avoir de fièvre, ou des bêtes qui montrent des symptômes de fractures, etc., peut généralement servir sans danger à l'alimentation. Quelquefois cependant, dans ces maladies et quelques autres, la viande peut subir des transformations qui la rendent dangereuse, quand ces maladies ont atteint un degré élevé, surtout quand elles ont conduit à une transformation du sang.

Dans d'autres maladies, la viande est tout d'abord altérée à un point tel que son usage en devient très dangereux. Nous mentionnerons particulièrement le sang de rate, la rage, la morve des chevaux, l'inflammation gangréneuse d'organes internes, la gangrène des parties extérieures du corps.

L'usage de viande de bêtes mortes, surtout de maladies gangrénoïdes, est souvent la cause de maladies extrêmement dangereuses chez l'homme. On a remarqué que la viande provenant d'une seule bête malade a, chez plus de cent personnes, causé des maladies extrêment graves, se terminant même chez plusieurs par la mort. Nous faisons ici allusion à des cas récents assez généralement connus, où plusieurs centaines de personnes à Nordhausen, deux cent six personnes à Wurzen, et cent quatre-vingt-dix-sept personnes à Zeitz, devinrent plus ou moins gravement malades, et dont un certain nombre mouru-

rent. La grande intensité du poison empêche que ce dernier soit détruit par la manière ordinaire de préparation de la viande, et par sa cuisson insuffisante.

Dans bien des maladies dont souffrent les bêtes, il ne se forme pas toujours de poison particulier dans la viande; il se produit cependant des changements tels, que cette viande se corrompt très-rapidement après l'abattage, il s'y produit alors des changements qui deviennent très-dangereux pour l'homme; ceci se remarque, surtout quand la bête avait de fortes fièvres, ou que, quelle qu'ait été la maladie, elle a été abattue peu d'instants avant la mort. On a la preuve que ce dernier procédé est souvent employé dans le terme très généralement usité de : *abattu par nécessité* (Nothschlachten).

D'après un rapport officiel de l'année 1873, nous voyons qu'il fut *abattu par nécessité*, dans le grand-duché de Bade, 4189 ruminants et 6002 porcs. Dans d'autres états où *l'abattage par nécessité* n'est pas contrôlé, il est probable que ce dernier a lieu plus souvent. La viande est alors généralement vendue pour l'alimentation; il arrive même assez fréquemment que les bêtes à l'agonie sont tuées pour permettre de disposer de leur viande de même manière.

La viande des animaux malades peut aussi contenir des substances toxiques prises accidentellement par l'animal, administrées comme médicament. Il est des animaux qui supportent des quantités de poison relativement considérables. On peut donc craindre avec raison que l'usage de viande provenant d'animaux abattus pour cause de maladie n'ait sur l'homme des conséquences désastreuses, bien que l'animal lui-même n'ait montré aucun signe d'empoisonnement.

Bien des changements survenus dans la viande, et qui la rendent dangereuse pour l'homme, ne sont pas reconnaissables pendant la vie chez l'animal, et peuvent même ne se rapporter à aucun symptôme de maladies connues. On ne les remarque même qu'après l'abattage de l'animal. Nous citerons les changements produits dans la tuberculose, la ladrerie et la trichinose,

Mentionnons encore que, bien que dans certaines maladies la viande n'ait souffert aucun changement qui la rende délétère, elle a cependant perdu à un degré plus ou moins élevé de sa valeur nutritive. Par exemple, dans les maladies qui lui donnent une apparence plus humide qu'à l'ordinaire, une sorte d'hydropisie cellulaire. Des bêtes atteintes de la sorte sont souvent abattues.

Dans bien des localités, on a coutume d'envoyer les veaux à l'abattoir immédiatement après la naissance, afin de se servir du lait de la vache pour le beurre, etc. La viande de ces veaux, quoique insuffisamment faite, est cependant vendue par les bouchers comme de bonne viande; elle n'a pourtant pas la valeur nutritive qu'aurait celle des veaux tués huit jours après la naissance, ou plus tard. Il est souvent très difficile de démontrer qu'on est devenu malade par l'usage de viande provenant de bêtes tuées dans un état pathologique; quelquefois la maladie ne se déclare pas immédiatement après l'usage de la viande tarée; ce n'est même souvent que longtemps après avoir mangé d'autre viande que se montrent les symptômes de maladie. Le boucher coupable sait alors s'arranger pour empêcher de faire concorder la date de la vente de la viande tarée avec l'apparition des phénomènes qui en sont la conséquence.

Ainsi, ils transportent secrètement les bêtes malades dans un endroit éloigné pour les y abattre, ou bien, ils envoient la viande des animaux malades abattus chez eux, à une certaine distance, généralement dans une grande ville, où elle est vendue par d'autres bouchers; ou bien, mêlée avec de la viande saine, elle est vendue comme telle. Souvent, la viande malade sert à la fabrication des saucisses, afin de couvrir autant que possible, son origine frauduleuse. Ce procédé est si commun, que, dans les localités où certains bouchers font profession d'abattre des bêtes malades, on appelle ces derniers, *bouchers à saucisses.* (Saucischenschlæchter).

Le public ne peut reconnaître que difficilement les viandes provenant de bêtes malades, quelque attention qu'il y fasse.

On pourrait dans les villes assez importantes trouver, dans une certaine limite, un remède à cet état de choses, en faisant abattre les bêtes dans des abattoirs publics et en

organisant une exposition régulière des viandes, et en défendant expressément l'introduction à l'abattoir de viandes mortes, car l'inspection des viandes exposées ne permet pas toujours de décider exactement si elles ne contiennent pas de parties nuisibles, c'est-à-dire si elles proviennent de bêtes malades ou entièrement saines. Il importe donc de protéger le public contre l'usage des viandes malades ou gâtées, usage qui peut lui être si préjudiciable ; des lois sont nécessaires pour empêcher que de telles viandes soient offertes à la consommation.

Il ne suffira pas de défendre l'abatage des bêtes malades. Si la viande de ces bêtes dans l'état pathologique où elles se trouvent n'est pas délétère, il faudrait permettre l'abattage ; mais, comme il y aurait diminution de sa valeur nutritive, il faudrait porter ce fait à la connaissance de l'acheteur, afin que la viande ne soit vendue que comme possédant une valeur moindre et sous l'indication exacte de sa provenance ; sinon l'acheteur se trouverait trompé. Il en serait toujours ainsi si une viande qui ne peut se conserver était vendue sans condition et que l'acheteur voulût la traiter comme de la viande parfaitement saine ; elle se trouverait gâtée au moment de l'usage.

Si on ne peut pas affirmer sans hésitation que la viande sera entièrement sans danger, il faudrait défendre l'abatage des animaux malades. Il ne faut pas cependant perdre de vue que, même après l'abatage, il est dans certains cas très-difficile, parfois impossible, de reconnaître les changements survenus dans la viande d'une bête malade, quoique les symptômes pendant la vie aient laissé reconnaître ou au moins supposer une maladie dangereuse.

Dans ce cas l'abatage, la vente et même le don de ces viandes, devraient être défendus avant qu'une inspection complète n'ait été faite par des gens compétents (vétérinaires, inspecteurs des viandes). Il faudrait défendre la vente de la viande gâtée comme celle de la viande malade.

Nous devons enfin mentionner que des bouchers vendent très-souvent de la viande de cheval pour du bœuf ; cette assertion a sa base dans le fait que, en comparaison du grand nombre de chevaux abattus, peu de viande est vendue sous ce nom dans le commerce, et que beaucoup de viande de cheval, provenant de bêtes abattues dans de petites localités, est envoyée dans les grandes villes pour y être vendue. En admettant que la viande de cheval soit aussi saine et aussi nourrissante que celle de bœuf, il se trouve cependant beaucoup de personnes qui n'en voudraient point manger.

De plus, sous son vrai nom, la viande de cheval est moins chère que celle de bœuf. Il est encore un fait dont nous devons faire mention, parce qu'en ces derniers temps il a pris une extension considérable. Beaucoup de bouchers ont pu savoir que de petites quantités d'amidon ou de farine ordinaire, cuites avec de l'eau, absorbent une grande quantité (le cinquantième) de cette eau et forment une pâte épaisse et collante. Ils tirent avantage de cette propriété en incorporant cette pâte dans les saucisses. Afin de corriger le manque de coloration qui est la conséquence de cette falsification, ils ajoutent souvent à leurs saucisses de la fuchsine. La saucisse contient ainsi une quantité assez considérable d'eau ; mais la fabrication est telle que, quoique contenant seulement 27 pour 100 de viande et 67 pour 100 de combinaison de farine et d'eau, le produit a encore l'apparence d'une saucisse normale.

On a soutenu qu'une addition de farine était nécessaire à la saucisse ; nous ferons cependant remarquer que les particuliers en font d'excellentes, sans aucune addition de cette sorte. Ce procédé ne devient nuisible que quand la saucisse est conservée ; parce qu'alors il s'y développe une fermentation provenant de la pâte de farine et d'eau qu'elle contient. De toutes manières l'addition de cette pâte dans la saucisse diminue la valeur de cette dernière comme aliment ; on devrait pour cette raison en défendre la vente comme saucisse pure.

### Résumé.

On doit considérer comme délétère :

1° La viande de bêtes mortes naturellement ;

2° La viande de bêtes atteintes de la rage, de la morve, du sang de rate, d'affections gangréneuses, soit d'organes internes, soit d'organes externes;

3° La viande des bêtes abattues pendant la maladie, après avoir montré des phénomènes typhoïdes ou un grand amaigrissement;

4° La viande de bêtes ayant souffert d'empoisonnement ou à qui, peu avant l'abatage, on avait fait prendre des substances toxiques en quantités assez considérables;

5° La viande ladrique ou trichinée, ainsi que celle d'animaux scrofuleux ou tuberculeux;

6° La viande visiblement gâtée.

La valeur de la viande est diminuée, sans que pour cela elle soit toujours délétère :

1° Dans toutes les affections pyrétiques, ainsi que dans les maladies chroniques apyrétiques dans lesquelles a eu lieu de l'amaigrissement;

2° La viande des veaux tués avant l'âge de huit à dix jours a une valeur nutritive très-amoindrie;

3° La valeur nutritive des saucisses est diminuée par l'addition de farine et d'eau;

4° Il est reconnu que la viande de cheval est très-souvent vendue comme viande de bœuf et vendue au même prix que cette dernière.

Comme la connaissance des maladies qui rendent la viande délétère offre de grandes difficultés, surtout après l'abatage, l'organisation d'une inspection obligatoire de la viande par les gens de l'art semble indispensable; les inspecteurs feraient connaître les viandes dangereuses pour la consommation, telles que viandes malades ou très-gâtées, ainsi que celles qui n'auraient souffert qu'une diminution dans leurs propriétés nutritives.

Là où l'inspection ne serait pas obligatoire, il faudrait au moins défendre l'abatage de bêtes malades avant qu'un examen préalable n'en ait été fait par les personnes compétentes (vétérinaire, inspecteur des viandes).

## V. — Lait.

Le lait est, d'après sa composition, l'aliment le plus complet que la nature offre à l'homme. Le lait est, en effet, depuis des temps immémoriaux, l'objet de la plus grande consommation; les enfants comme les adultes, les gens bien portants comme les malades en font leur aliment. Les propriétés physiques du lait rendent extrêmement facile l'altération frauduleuse de sa composition, sans que cette altération devienne sensible au consommateur. On a toujours falsifié le lait et cette falsification a augmenté en raison directe de sa consommation.

Dans les grandes villes, le lait n'arrive au public que par l'entremise de marchands, qui eux-mêmes l'achètent des premières mains. Cette circonstance, ainsi que la difficulté de reconnaître à première vue la falsication, par l'addition d'eau par exemple, est la cause qu'il est souvent très-difficile de se procurer du lait pur.

Les falsifications ont presque toujours lieu d'après un des procédés suivants :

1° Par l'écrémage, le lait est privé d'une plus ou moins grande quantité de ses parties nutritives (la graisse). Le lait ainsi traité est mélangé avec du lait non écrémé, et le tout est offert sur le marché comme du *lait frais et complet.*

2° Le lait pur est avant la vente éclairci avec de l'eau.

3° Du lait écrémé une ou plusieurs fois est mis en vente simplement sous la rubrique de *lait frais.*

4° Le lait est d'abord écrémé, puis additionné d'eau. L'eau y est ajoutée, dans ce cas, pour ramener le poids spécifique, élevé par l'écrémage, à son chiffre normal.

Ces procédés de falsification du lait sont des plus fréquents.

D'autres procédés ont pour but de rendre au lait amoindri, ou devenu acide par les

manipulations citées plus haut, son apparence première ou son goût normal. Ainsi, pour corriger la transparence et la fluidité du lait écrémé et augmenté d'eau, on fait des additions de sucre, de colle d'amidon, d'amidon simple, de craie, de plâtre, de farine de froment, de dextrine, de gomme, des préparations de son, d'orge, de riz. Feser, à Munich, y a même trouvé du savon en solution.

On ne peut pas dire que ces manipulations soient fréquentes, car beaucoup d'observateurs ne les ont jamais rencontrées. Il arrive souvent qu'on ajoute au lait devenu sur, du carbonate de soude ou de la craie dans le seul but de lui ôter son acidité, sans pourtant essayer de lui rendre de la consistance par l'addition de substances épaisses et visqueuses.

Toutes ces falsifications présentent moins d'importance dans leur influence directe sur la santé que dans le fait qu'elle sont calculées pour dissimuler un amoindrissement souvent considérable de sa valeur.

La falsification du lait est d'autant plus grave que, pour une grande partie des populations, surtout dans les grandes villes, le lait forme un élément capital dans leur alimentation.

Beaucoup d'enfants, et en particulier les deux tiers des nourrissons, n'ont d'autre nourriture que le lait de vache, puisque les mères nourrissent de moins en moins et qu'à la place du sein, souvent dès le premier jour, d'autrefois après un sevrage prématuré, il faut avoir recours à l'alimentation artificielle, les aliments autres que le lait n'étant supportés que par peu d'enfants. La plus grande partie des farines pour enfants, que l'on trouve dans le commerce et qui doivent servir de succédanés pour le lait de la mère, présentent, — si nous en exceptons quelques préparations excellentes et efficaces, — trois défauts considérables. En premier lieu, la composition de ces farines, ainsi que la soupe qu'on en prépare d'après les instructions données dans ce but, présente une différence considérable physique et chimique avec l'aliment physiologique du nourrisson, le lait de la mère. En second lieu, il manque à la soupe faite avec ces succédanés l'égalité relative de la qualité, qui est le propre du lait de la mère. En troisième lieu, ces succédanés ne peuvent se conserver sans danger de se gâter.

Des maladies ont souvent été causées par l'usage de farine pour enfants, qui avait été conservée quelque temps et n'était plus fraîche. Il vaut donc mieux remplacer le lait de la mère, autant que possible, par du lait de vache. Plus ce lait est affaibli et diminué, quand il est donné à l'enfant, moins il est capable de nourrir.

Il faut mentionner une autre circonstance.

Les organes digestifs du nouveau-né sont excessivement sensibles aux variations de son alimentation, et un des grands avantages de l'alimentation naturelle par le sein de la mère, est la composition relativement toujours égale que présente son lait. Quand on est forcé d'avoir recours au lait de vache, il faudrait tout d'abord exiger du laitier un lait de composition toujours pareille. Ceux qui vendent du lait non falsifié peuvent seuls remplir cette condition. Les analyses chimiques, faites dans toutes les parties du monde, ont établi que le lait a partout une composition égale, d'autant plus constante que le laitier, au lieu d'offrir le lait d'une seule vache, met en vente le lait mélangé de toutes ses vaches ensemble. Mais celui qui, avant de mettre son lait en vente, l'a manipulé comme nous avons déjà dit et lui a fait subir un changement considérable dans sa composition, n'offre plus au nourrisson un aliment toujours égal. Il le fait d'autant moins qu'il ne possède pas la faculté d'opérer ses mélanges de manière que le résultat en soit toujours le même.

L'écrémage, en particulier, dépendant de la température du jour et de l'atmosphère, influence différemment un lait dont la composition serait autrement la même.

Il est reconnu que la grande mortalité des enfants dans les grandes villes, et particulièrement celle toujours croissante des nourrissons, est en raison directe de l'alimentation de ces pauvres enfants par des mains étrangères.

Le laitier est porté à falsifier sa marchandise pour plusieurs raisons : c'est d'abord par

la facilité d'exécution et la grande consommation qui se fait du lait, dont le commerce est très-lucratif; on le comprendra d'après les développements suivants :

Le laitier achète le lait 14 pf. (1) le litre; pour 100 litres, il paie donc 14 m.

Il en vend :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 | litres de la meilleure crème | à 1.20 m. | = | 7.20 marcs. |
| 10 | — de crème pour le café | à 0.50 | = | 5.00 — |
| 84 | — de lait | à 0.20 | = | 16.80 — |
| | Total | | | 29.00 marcs. |

Il a donc plus de 100 pour 100 de profit. Le riche peut procurer du bon lait à ses enfants, soit à la ville, soit à la campagne; mais le plus grand nombre des gens étant moins fortuné ne peut payer pour le lait plus de 20 pf. par litre en moyenne.

On n'abandonnera guère l'écrémage du lait pour avoir le beurre et la crème à mettre dans le café. Une certaine quantité de lait écrémé doit donc se trouver forcément dans le commerce. Mais celui qui pour nourrir ses enfants demande du lait frais et pur et en reçoit d'écrémé et d'affaibli, souffre certainement un préjudice; il faudrait, autant que possible, protéger le consommateur contre ce préjudice, d'autant plus que l'acheteur n'est pas seul à souffrir, mais que ses enfants, à qui le lait est destiné, en souffrent tout d'abord.

Nous devons ici prémunir contre l'achat de lait provenant de vaches souffrant de maladies infectieuses, telles que l'aphthe ou d'autres, auxquelles on a administré des médicaments qui se mélangent au lait qu'elles donnent. Ces deux conditions peuvent rendre le lait totalement impropre comme nourriture, et même dangereux. Nous en dirons autant des affections locales des glandes mammaires, dans lesquelles du pus ou du sang peut se trouver mélangé au lait. A part le fait que le lait de certains animaux contient quelquefois une quantité tout à fait anormale d'eau, il existe encore un ordre de *défauts* dans le lait qui en diminuent considérablement la valeur et l'utilité. Certains laits deviennent très-facilement acides. On comprend aussi sous la dénomination de lait glaireux, amer, rouge, bleu, des laits dont certains défauts de composition diminuent plus ou moins la valeur. L'influence délétère de ces laits, n'est pas bien établie, ils doivent en tous cas être repoussés.

Les falsifications que nous avons énumérées sont faciles à démontrer; exceptons cependant les matières contenues dans les paragraphes 1-4, dont la constatation est assez difficile. Quand le lait a été modifié par l'écrémage et l'addition d'eau, de manière que son contenu solide descend au-dessous d'un certain minimum, il est toujours facile de montrer la falsification. Dans beaucoup de cas, un contrôle rapide des laits dans les marchés, à l'aide des instruments ordinaires, suffit pour découvrir la fraude. Dans d'autres cas, il devient nécessaire de faire une analyse chimique complète. On a encore à établir quels instruments doivent servir au contrôle des laits, ainsi que la classification des résultats qu'on obtiendrait par ce contrôle.

Nous remarquerons ici, qu'en général, on ne s'est servi jusqu'à présent que de moyens d'investigations physiques pour la plupart, surtout de l'appréciation du poids spécifique. Cette méthode d'investigation, ainsi que le montre l'expérience, a suffi jusqu'aujourd'hui dans la plupart des cas.

Le poids spécifique du lait dépend essentiellement de trois facteurs. Il est augmenté par la solution des parties solides qu'on y ajoute, sucre, albumine, sels. Il est diminué par la suspension dans le liquide laiteux de globules de beurre qui s'y forment. Enfin, il est diminué par l'élévation de la température, augmenté par son abaissement. Cette circonstance diminue la certitude avec laquelle on jugerait de la pureté du lait d'après son poids spécifique constant, mais cette variation du poids n'indique pas quel est celui des trois facteurs qui en est la cause.

(1) 100 pf. (pfenning) font 1 m. (marc). Le marc vaut 1 fr. 25 c.

Avec l'usage des nouveaux instruments, l'influence de la température est sans signification. S'il devenait nécessaire, dans certains cas, de déterminer lequel des deux autres facteurs aurait occasionné une diminution du poids spécifique du lait soumis à l'examen, on aurait recours à d'autres instruments, peut-être à l'examen optique.

**Résumé.**

Il n'est aucune substance alimentaire dans laquelle on remarque autant de falsifications que dans le lait.

Les formes les plus usuelles de ces falsifications sont :

A. *L'écrémage.* — Il manque au lait écrémé plus ou moins de la graisse contenue dans le lait pur, par conséquent, il lui manque un de ses constituants les plus importants. Le lait ainsi traité a perdu de sa valeur et est impropre à l'alimentation des nourrissons.

B. *Le coupage.* — On ajoute de l'eau à du lait complet, souvent aussi à du lait déjà écrémé. Selon la quantité d'eau ajoutée, le lait perd plus ou moins de sa valeur nutritive.

C. *L'addition* de substances étrangères (colle d'amidon, amidon, craie, plâtre, farine de froment, etc.) a été moins souvent observée. Cette falsification est opérée le plus fréquemment, pour rendre au lait son épaisseur et sa consistance première après le coupage. Du lait ainsi traité est impropre à l'alimentation et délétère à la santé. Le mélange du lait avec ces substances, ainsi que l'addition de corps destinés à absorber les acides dans le lait devenu sur, le rendent apte à se gâter promptement et peuvent, par eux-mêmes, devenir des causes de danger. La vente de lait traité de la sorte pour du lait pur et complet devrait être prohibée.

Le lait de mauvaise composition est tout aussi impropre et dangereux; par exemple, le lait clair, aqueux, acide, glaireux, amer, rouge, bleu, ou bien encore le lait d'apparence normale, mais provenant de vaches affectées de maladies infectieuses.

Pour la rapide estimation des falsifications que l'on fait subir au lait, on se sert d'instruments qui, dans des mains exercées, suffisent. Dans les cas douteux, il faut avoir recours à l'analyse chimique.

Pour se prémunir contre les falsifications du lait, on a encore à établir par une législation spéciale un contrôle organisé de la vente du lait dans les villes.

## VI. Beurre.

Le beurre, proprement dit, est la graisse séparée du lait des mammifères. Le beurre du commerce contient toujours de l'eau en quantité variable; les examens en ont montré de 8 à 18 pour 100. Le contenu aqueux est fréquemment plus considérable, quand le beurre, en se contractant, incorpore de l'eau, ou quand le lait n'est pas suffisamment travaillé. Le beurre contenant une grande quantité d'eau perd considérablement de sa valeur nutritive; de plus, une élaboration insuffisante influe sur sa consistance. Afin de mieux conserver le beurre, on y ajoute ordinairement un peu de sel. L'addition d'une grande quantité de cet ingrédient, observée dans le commerce, a ordinairement pour but d'augmenter le poids de cette substance alimentaire de haut prix.

On pourrait réagir contre cette manipulation, en régularisant la quantité de sel que pourrait contenir le beurre vendu comme beurre salé.

On se sert encore, pour augmenter le poids du beurre, de fromage, de fécule de pommes de terre, de pommes de terre cuites, de farine de froment; on ajoute quelquefois aussi un mélange de suif et de graisse de porc, ou de suif avec de l'huile. Mais ces falsifications n'ont qu'une application limitée, car plusieurs indices les font facilement reconnaître.

Le beurre qui contient beaucoup d'eau abandonne cette eau en petites gouttes, quand on appuie fortement dessus avec le doigt. Le beurre mélangé avec du fromage, de la fécule, etc., a perdu son apparence lisse, fond sur la langue en laissant reconnaître les petites masses granuleuses qu'il contient. Ces falsifications sont cependant pratiquées et, pour les mieux déguiser, les falsificateurs rusés recouvrent le beurre ainsi traité d'une

couche extérieure de bon beurre. Récemment on a, dans plusieurs cas, mis en vente du beurre de lait mélangé à du beurre artificiel.

Cette falsification se laisse encore reconnaître, à part l'analyse chimique, par les masses granuleuses qu'elle contient.

On colore souvent le beurre. Ceci se fait avec une couleur liquide, composée presque entièrement de roucou, qu'on obtient de fabriques particulières. On se sert encore, pour la coloration, du safran, du curcuma, du suc de carotte et de rave, du *calendula arvensis saflor*, du *morus tinctoria.*

Les substances colorantes que nous venons de nommer ne sont pas délétères, du reste la qualité du beurre ne dépend pas de la couleur; ainsi par exemple, en nourrissant les animaux avec la betterave, on obtient un beurre de la plus grande finesse et qui a cependant l'apparence de graisse fondue. Dans les quinze ou vingt années dernières, on a fait, d'abord en France, ensuite dans plusieurs localités en Allemagne, sous le nom de beurre artificiel, beurre des montagnes, des Alpes, de Suisse, de Bavière, du Tyrol, etc., une préparation que l'on trouve dans le commerce en petits tonneaux. Les premières préparations faites sous le nom de beurre artificiel ne furent d'abord qu'un mélange graisseux, de qualité douteuse et dont la composition ne permettait guère d'extension.

Ce que nous nommons aujourd'hui *beurre artificiel* est bien autre chose. Ce produit prend sa source dans une appréciation exacte du rôle considérable que joue la graisse dans l'alimentation, et dans la pensée qu'il doit être important de fournir aux classes peu aisées une graisse à bon marché, de bon goût et nutritive en place du beurre.

La fabrication du beurre artificiel a résolu de nos jours ce problème de la manière la plus favorable. On peut dire que le beurre de vache n'est pas toujours présenté au marché dans des conditions d'aussi grande propreté, et fait avec autant de soin que le beurre artificiel.

Les procédés essentiels de cette fabrication sont les suivants : parfaite fraîcheur des matières premières (suif) et choix soigneux de la qualité; séparation des résidus de viande qui peuvent encore y adhérer, lavage, séparation à une température de 50° et avec de la caillette de tous les débris celluleux; coagulation partielle de la graisse fondue, pour en séparer la stéarine et la palmitine qu'elle peut contenir; traitement de la graisse ainsi portée au point de liquéfaction du beurre, avec du lait, afin de lui donner le goût du beurre de lait, goût qu'elle prend si complètement, qu'il est presque impossible de reconnaître le beurre artificiel du vrai beurre en le goûtant.

Tant que cette préparation arrive sur le marché sous le nom de *beurre artificiel*, etc., comme cela se pratique à Paris, à Vienne, etc., par ordonnance de police, on peut la considérer comme une addition salutaire et non comme une falsification de substance alimentaire.

Le commerce du beurre en gros ne s'est pas toujours fait avec la plus grande probité, il a été observé que des marchands de beurre avaient mélangé à leur beurre en tonne jusqu'à 50 pour 100 de graisse de porc.

Il nous vient tous les ans de Russie 100,000 tonnes de beurre de Sibérie, très-souvent dans un état peu appétissant; on le travaille ici dans certaines fabriques en partie pour l'exportation et il se vend à un taux assez élevé.

Le remplacement du beurre par d'autres graisses animales n'a pas, pour la santé, d'effets nuisibles; les graisses, comme substances alimentaires de l'homme, ont toutes la même valeur; seulement le beurre frais, pur et sans trace de rancidité est plus facilement digestible que les autres graisses, à l'exception cependant des huiles fines de première qualité.

Pour démontrer le mélange du beurre avec d'autres graisses animales, les procédés chimiques en usage sont suffisants et surtout les procédés récents basés sur la recherche des différents acides gras volatils.

Comme moyen de protection contre la substitution d'autres graisses en place de beurre, nous mentionnerons ici un procédé en usage à Boston, qui consiste, sous peine d'amende, à ne permettre la vente du beurre artificiel que sous le nom de *oléo-margarine* et qui exige

que chaque tonne, chaque enveloppe, chaque papier même formant l'emballage de ce beurre, porte la même dénomination. Il serait désirable, si la chose était possible, d'obliger aussi nos marchands de beurre à marquer pareillement chaque pièce de beurre qu'ils mettent en vente.

Le point principal serait de ne nommer simplement *beurre* que le beurre pur et sans aucun mélange; au contraire, tout succédané ou tout mélange du beurre avec une autre graisse, porterait une marque qui indiquerait précisément sa qualité et sa composition.

**Résumé.**

1° L'augmentation de poids du beurre, par l'addition de substances étrangères, est inadmissible;

2° Le beurre artificiel, fait avec le suif ou le beurre mélangé à d'autres graisses, ne doit être mis en vente que sous son nom véritable et non comme du beurre pur.

## VII. — Bière.

La bière est une boisson dont l'usage s'est depuis longtemps introduit partout.

Elle est faite exclusivement de malt, de houblon, de levûre et d'eau, mélange dans lequel se développe la fermentation vinique, qui continue après la fabrication.

Telles sont les données adoptées par l'Association allemande des brasseurs.

Déjà, en 1874, le Congrès médical international siégeant à Bruxelles avait adopté des conclusions portant que seule on devait nommer *bière* la boisson fermentée, fabriquée avec des céréales et du houblon.

Dans la fabrication de la bière, on considère quatre procédés différents :

1° La préparation du malt;

2° La fabrication du moût;

3° La fermentation;

4° Le repos de la bière.

Le procédé par lequel on obtient le malt est la germination artificielle. Il a pour but la formation d'un certain ferment, la diastase, aux dépens des parties azotées (du gluten), contenues dans le grain brut. Dans le procédé suivant, la drêche, la diastase divise la molécule d'amidon qui a absorbé de l'eau en sucre de malt (maltose) et en dextrine.

Il se produit encore un autre ferment, la peptase qui, pendant la drêche, transforme la protéine (gluten), en partie en peptone et en parapeptone. Déjà, pendant la germination, une grande portion du gluten se dégage; le parenchyme, qui contenait les grains d'amidon, se déchire successivement ou au moins se désagrége considérablement. L'amidon, lui-même, est affecté de telle sorte que sa température de coagulation est très-abaissée. Enfin, il se forme aux dépens de l'amidon environ 2 pour 100 de dextrine, et $^1/_2$ pour 100 de sucre. Pour préparer le malt, on mélange d'abord dans une tonne le grain avec de l'eau, on l'y laisse jusqu'à ce que le grain ait absorbé environ 50 pour 100 d'eau; il est alors étalé sur le *germoir* et abandonné à la germination. Quand cette dernière est suffisante, on arrête le procédé et le malt est mis sur le four. Là, toute l'eau s'évapore et il se forme à une haute température des produits de grillage, qui donnent au malt son arome caractéristique et son goût particulier. Le malt est ensuite égrugé et mis en drêche pour la préparation du moût.

On peut y procéder de deux manières : par l'infusion ou par la décoction. Il se forme par la drêche, à part une petite quantité, environ 1 pour 100 de sucre de raisin, surtout du sucre de malt, de la maltose, espèce de sucre tout à fait caractéristique et de belle qualité, dont la présence distingue précisément le moût des autres liquides sucrés.

Le moût préparé est alors mis dans la chaudière au houblon; il est concentré, les substances contenant l'albumine et le gluten sont, en partie, coagulées et séparées en flocons. Le houblon, à cause de son contenu en acide tannique, doit être clarifié et les parties qui restent servent, non-seulement à donner au liquide son amertume et son

arome particulier, mais modèrent encore l'intensité de la fermentation, et donnent une plus grande consistance à la bière. Le liquide est alors transvasé dans des appareils où il se refroidit jusqu'au degré où la fermentation a lieu; puis, mis en cuve avec une quantité suffisante de levûre, on le dépose dans des caves où on le laisse fermenter. La qualité de la bière dépend, au plus haut degré, de la manière dont la fermentation a été conduite.

La jeune bière mise en tonneaux est alors abandonnée au repos plus ou moins longtemps.

L'effet enivrant de la bière dépend de son contenu alcoolique. Les bières allemandes n'en contiennent qu'une petite quantité, entre 2 et 4 pour 100. Les bières anglaises en contiennent autant que les vins du Rhin et de la Moselle et que les légers vins français; l'ale contient 5 $^1/_2$ à 10 pour 100 d'alcool.

Comme les substances contenues dans le moût se retrouvent dans la bière, il s'ensuit que cette dernière, à part le houblon et l'acide carbonique, contient encore les parties caractéristiques suivantes :

1° Le sucre de malt;

2° La peptone ;

3° Beaucoup de phosphate de potasse.

La propriété nutritive de la bière dépend aussi particulièrement de son contenu en peptone.

La diastase, qui se trouve dans une certaine quantité de malt, est suffisante, non-seulement pour transformer en sucre tout l'amidon présent, mais elle suffit encore pour opérer la transformation en sucre d'une quantité dix fois plus grande; l'excès de force de la diastase peut donc servir à la transformation d'amidon provenant d'autres sources que du malt d'orge. Ce procédé est-il admissible dans la fabrication de la bière? Pour répondre à cette question, il faut savoir si la qualité de la bière est modifiée par l'addition de matériaux autres que l'orge. Quant à ce qui concerne la qualité, une réponse scientifique immédiate ne peut se donner, mais l'expérience ordinaire de tous les jours se charge de nous instruire.

D'après cette expérience. les bières doivent être estimées, non-seulement par leur bon goût, par la sensation qu'elles laissent sur le moment, par la fraîcheur, etc., mais aussi et tout autant par l'aise avec laquelle on les supporte et l'état où elles laissent le système peu après leur absorption.

La bière ne satisfait pas entièrement à ces conditions de bon goût et de digestibilité par la seule présence de toutes ses parties constitutives, il faut encore qu'il y ait une relation déterminée, physiologique, entre les deux facteurs principaux : l'alcool et l'extrait. L'alcool représente le principe excitant, l'extrait le principe nourrissant.

L'extrait est la somme de toutes les parties non volatiles; il faut encore admettre comme condition d'une bonne qualité de la bière, que toutes les parties qu'elle devrait contenir, c'est-à-dire la gomme, le sucre de malt, la protéine et les sels, surtout les phosphates, sont présentes et y demeurent dans les mêmes proportions qu'au moment où elles passent de l'orge dans la bière.

Ce n'est que d'après les règles que nous venons d'établir que l'on peut juger de la valeur d'un succédané et de son influence sur la qualité de la bière.

Le brasseur peut-il employer la force superflue de la diastase à la transformation d'amidon, provenant de sources autres que du malt? A cette question s'ajoute celle-ci; comment doit-on apprécier l'addition de sucre tout fait?

A part l'acide carbonique, l'alcool et la protéine, les parties les plus essentielles de la bière sont plusieurs espèces de dextrines et de sucres de malt qui proviennent de l'amidon du malt.

Le sucre de fécule, sucre de raisin, qui souvent sert de succédané, diffère entièrement du sucre de malt, qui a un tout autre caractère et se comporte différemment à la fermentation.

Une bière fabriquée avec du sucre de raisin s'éloigne de la bière normale, sans tenir compte de son insuffisance en peptone et en phosphate de potasse. De plus, le sucre de fécule, chimiquement pur, est très-difficile à obtenir, et quand on a pu en fabriquer, il est si coûteux que le brasseur ne trouve pas d'intérêt à son emploi. Il est donc obligé, pour trouver du gain dans son travail, d'avoir recours au sucre d'amidon du commerce. Mais ce dernier contient, d'après les résultats obtenus par Schmidt, Mohr, Neubauer et autres résultats confirmés par les recherches de la Commission sanitaire impériale, jusqu'à 23 pour 100 d'impuretés, de substances non fermentescibles, qui passent dans la bière sans changements ou qui provoquent la formation de corps étrangers à la bière normale, sans tenir compte de la présence possible et dernièrement observée d'arsenic dans ce sucre.

L'expérience acquise dans la fabrication des eaux-de-vie a encore démontré que la fermentation du sucre de pommes de terre, développe de l'aldéhyde et l'huile de pommes de terre, quand il sert pour la bière, selon qu'on laisse cette dernière fermenter plus ou moins régulièrement, régularité qui dépend en partie du degré de séchage du moût. L'aldéhyde et l'alcool amylique développés ainsi sont préjudiciables à l'organisme. C'est à eux surtout qu'il faut rapporter cette sensation prolongée de lourdeur de tête, d'étourdissement, qui suit l'usage de certaines boissons fermentées.

Quelques brasseurs sont connus pour ajouter jusquà 70 pour 100 de sucre de fécule à leur moût. Quels que soient les avantages commerciaux que donne ce procédé, il devrait, au point de vue hygiénique, être rejeté, ainsi que l'usage de tous les produits dérivant de la pomme de terre, jusqu'à ce que l'on ait trouvé le moyen de fabriquer le sucre de fécule, à la fois chimiquement pur et à bon compte. Et même, avec l'emploi de sucre de fécule pur pour la fabrication de la bière, il ne faut pas oublier que cette dernière est plus pauvre en sels et en peptone que la bière normale.

Nous considérons au même point de vue le sirop, la mélasse, etc., etc., dont on se sert aussi comme de succédanés du malt.

Nous devons encore considérer le riz et le maïs. On ne peut nier que ces deux céréales ne soient d'une utilité pratique et qu'elles ne soient de plus innocentes de bien des dangers cités à l'occasion de l'usage du sucre de fécule; elles contiennent cependant aussi des quantités très-réduites de protéine et de phosphate de potasse.

On constate de même une différence essentielle entre le contenu en acide carbonique de la bière normale et celui de bières faites avec des succédanés quelconques. Le coefficient d'absorption de la bière normale pour l'acide carbonique est tel qu'à une température de 12-15° centigrades, on ne peut encore la boire sans qu'elle paraisse insipide; les autres bières, au contraire, à moins qu'elles ne soient bues très-froides, peuvent facilement provoquer le catarrhe de l'estomac.

Une bière falsifiée a une composition différente de la bière normale, faite de malt et de houblon, et s'en éloigne aussi par ses propriétés physiologiques. Son usage a pour conséquence la dépréciation de l'aliment sain.

A part ces succédanés qui ont quelque apparence de raison d'être, il s'en trouve d'autres dans le commerce dont on se sert, et qui sont calculés sur l'ignorance du brasseur concernant la composition; par exemple, la triastase, etc., qui, loin d'être appropriés au but qu'ils prétendent remplir, sont sans valeur ou contiennent des substances dangereuses. Il n'y a aucun doute à émettre sur la mauvaise foi qui préside à l'emploi de tels succédanés.

Sans entrer ici dans les détails concernant la production du houblon dans les différents pays, nous dirons que l'Europe produit dans les années moyennes une récolte de 53 millions de kilogrammes; dans les bonnes années, elle peut en produire la moitié en plus, quantité qui dépasse considérablement la consommation qu'on en fait actuellement; les bonnes années laissent donc un surplus considérable.

La culture du houblon pour toute la terre donne, d'après des statistiques récentes, une récolte moyenne de 65 $^{1}/_{2}$ millions de kilogrammes; ce dernier chiffre est aussi celui de la consommation annuelle.

Il est évident, d'après ce calcul, que l'emploi de succédanés de houblon est inutile, et que s'il a lieu, ce n'est que par suite des motifs intéressés du brasseur.

Le houblon donne à la bière une plus grande consistance, et cela se comprend, puisque ses parties constituantes, c'est-à-dire, l'huile de houblon, la résine de houblon, son principe amer et son tannin, empêchent la fermentation trop rapide et entravent surtout la fermentation tardive, dont la durée a tant d'influence sur la consistance de la bière. Le houblon sert encore à séparer de la drèche certains éléments qui amoindrissent aussi la consistance de la bière.

Enfin, le houblon donne à cette boisson un avantage hygiénique, un goût plus agréable et un arome rafraîchissant par son principe amer, dont l'influence sur les organes digestifs est incontestable.

Comme les parties essentielles du houblon ne se rencontrent en qualité et quantité suffisante que dans un produit frais et de bonne provenance, beaucoup de marchands de houblon cherchent, par des manœuvres frauduleuses de toutes sortes, à donner à des marchandises vieilles et défraîchies l'apparence de substances de bonne qualité.

Ces manipulations sont portées à un tel point, que l'on a essayé de falsifier les *marques de commerce*, pour faire passer le mauvais houblon comme provenant de cultures connues et recherchées.

Nous n'avons rien à avancer contre le soufrage du houblon ni contre sa conservation, entassé dans de forts récipients, dans des endroits froids et secs. Des gens compétents, cependant, essaient de faire prévaloir l'opinion que seul le houblon destiné à l'exportation devrait être soufré, parce que l'expérience a démontré que certains marchands se servent de ce procédé pour faire passer une mauvaise marchandise comme non défectueuse, et trompent ainsi le consommateur.

A part le houblon, on trouve dans le commerce des préparations telles que l'huile de houblon, l'arome de houblon, l'extrait de houblon que l'on vend comme retirés du produit naturel.

Nous ne pouvons, au point de vue chimique, approuver leur introduction même dans la pratique, en les supposant véritables et de bonne provenance; et tout d'abord, parce que pendant la préparation de ces extraits et de ces essences, les éléments actifs du houblon subissent facilement des modifications essentielles, et la bière en reçoit par conséquent un goût et une odeur tout à fait éloignés de ceux qu'elle possède naturellement; en second lieu, parce que leur usage facilite encore le mélange à la bière de principes amers qui lui sont étrangers. Ce dernier fait a été prouvé par l'analyse d'un de ces extraits de houblon, analyse faite dans le laboratoire de la Commission sanitaire, et qui a donné comme résultat la présence d'extrait de trèfle amer.

On a soupçonné l'usage, en remplacement du houblon, de presque tous les principes amers fournis par le règne végétal, et dont quelques-uns sont doués de propriétés toxiques violentes. En effet, on a démontré dans quelques cas la présence de principes amers étrangers tels que la narcotine, la buxine, l'absinthine, le principe amer du *Menyanthes trifoliata*, on a même trouvé de l'acide picrique.

On a affirmé que le principe amer du colchique d'automne était analogue à celui du houblon; les investigations récentes n'ont pas donné la preuve chimique de cette assertion.

Grieszmayer a montré que la lupuline (alcaloïde du houblon) se comporte dans ses réactions comme la colchicine (alcaloïde du colchique d'automne), de sorte que le mélange accidentel de ces deux substances peut avoir fait prendre l'une pour l'autre.

Le plus grand nombre des brasseurs agissent sans doute avec loyauté, dans l'exercice de leur profession, et il serait bon de mentionner que beaucoup de falsifications de la bière sont faites par des entremetteurs, des marchands de seconde main, quelquefois par des cabaretiers et leurs garçons. Ces personnes sont souvent instruites dans les falsifications des substances alimentaires et des boissons par des soi-disant *chimistes*. Comme preuve de ce que nous avançons, nous nommerons l'*institution de J. Hiller, pour l'instruction dans la fabrication des produits chimiques, à Leipzig, Sudstrasse 10,* où, contre le

paiement de 10 marks (12 fr. 50) chacun peut apprendre *à faire de la bière sans houblon ni malt*, avec la promesse d'un gain de 300 pour 100, et l'assurance que l'installation nécessaire peut se faire dans chaque cuisine (p. 16 du prospectus). On peut supposer que cette personne trouve des élèves en voyant les nombreux certificats, sans noms et sans adresse, toutefois, qui font corps avec son prospectus; tout au moins couvre-t-il toujours les dépenses d'imprimerie que lui causent ses annonces considérables.

On trouve aussi des marchands d'ustensiles de brasseries, par exemple Hugo Schulze, à Nuremberg, et autres, beaucoup de fabricants d'huiles éthérées et d'essences, qui tous offrent en vente dans leurs prospectus toutes sortes de succédanés pour des matériaux de brassage, et qui provoquent ainsi la falsification. Quelques-uns d'entre-eux vont encore plus loin; non contents de vendre des marchandises destinées à la falsification, ils offrent aussi des modèles de fausses déclarations pour les envois.

On ne peut nier que les examens de la bière ne soient liés à de grandes difficultés; les méthodes en usage sont suffisamment exactes pour montrer le contenu en alcool, en extraits, en sels et en acide carbonique, mais pour les principes amers, ces méthodes manquent de sûreté sous bien des rapports.

Pasteur, en 1859, démontra la présence de glycérine dans les liquides fermentés. Celle-ci se forme par la transformation d'une petite quantité de sucre en acide succinique et en glycérine. L'avis de Pasteur, d'après lequel on trouve de 2 à 9 pour 1,000 de glycérine dans la bière, a été combattu par Griessmayer, dont les nouvelles recherches en ont montré une quantité excessivement petite, 1 $^1/_2$ à 5 pour 10,000, c'est-à-dire presque rien. Si d'après ces données on a pris l'habitude dans certaines brasseries d'ajouter de la glycérine à la bière après la fermentation ($^1/_2$ - 1 litre pour 100 litres), sous prétexte qu'on l'augmente seulement d'un élément qu'elle contient déjà, on voit que l'excuse n'est pas valable et tombe d'elle-même. On soutient encore qu'on ajoute de la glycérine, parce que le goût de la bière en est essentiellement amélioré, qu'il en est plus doux, plus franc; ces raisons ne sont pas une justification, car elles sont calculées pour éveiller chez le consommateur l'idée qu'il boit une bière extra-riche.

Dans la bière additionnée de glycérine, cette consistance, cette épaisseur que reconnaît le goût dérive entièrement de cette dernière et du sucre; dans la bière sans glycérine, c'est le sucre et les éléments non sucrés, l'albumine et la dextrine, qui se font sentir par le goûter.

Si le brasseur se croit obligé d'ajouter de la glycérine, c'est la plupart du temps pour corriger une erreur commise pendant le brassage.

Afin que la bière, surtout quand elle est préparée avec du sucre de fécule, puisse fermenter rapidement et présenter de la consistance, il faut qu'elle contienne une certaine quantité de houblon. Si le brasseur se sert de houblon de mauvaise qualité, il faut qu'il en mette dans le moût une quantité plus considérable. La bière acquiert avec le houblon plus de consistance, mais aussi plus d'amertume, tout en restant claire et sans épaisseur. C'est pour remédier à cet état des choses que le fabricant remplace le houblon par la glycérine qui ne fermente pas, qui est douce au goût et qu'il achète sous le nom de paccharine, huile douce, etc.; il donne ainsi à sa bière une mousse solide, un goût sucré, et une grande consistance.

On n'est pas encore d'accord sur l'effet physiologique de la glycérine.

Quand déjà l'emploi de la glycérine pure nous paraît un procédé douteux pour le brassage, comment faut-il considérer l'usage d'un produit impur dont le brasseur se sert le plus souvent, à cause de son prix minime? Ce dernier contient souvent de l'acide formique, d'autres acides gras et de l'acide oxalique. L'Union des brasseurs a reconnu que c'était une substance à rejeter et a offert un prix pour la meilleure méthode de reconnaître la quantité exacte qu'en contient la bière.

La bière présente toujours un certain trouble dans son apparence, et ceci se remarque dans les bières les mieux fabriquées et qui devraient n'avoir besoin d'aucune clarification artificielle. Ce trouble dû aux causes les plus diverses fait que le brasseur ne peut se dispenser d'avoir recours à la clarification.

La bière qui doit son trouble à la levure est la seule qui se clarifie sans traitement.

Nous n'avons rien à reprendre à l'usage de copeaux de charme ou de noisetier, de la colle de poisson, du tannin.

La gélatine a le désavantage de ne pas se séparer entièrement de la bière, une partie y reste incorporée.

L'acide carbonique est un excellent moyen de clarification; il entraîne par son développement les parties troubles à la surface d'où elles peuvent être enlevées. Dans les bières où le développement gazeux est faible, le sel de cuisine peut servir à l'activer; il s'est élevé des controverses en Angleterre, pour décider si ce procédé était ou non admissible.

Il est aujourd'hui régulièrement admis que la bière peut en contenir en tout 50 grains par gallon (0gr.66 par litre). On doit rejeter pour la clarification l'usage du moût de 3 à 4 jours et en pleine fermentation, qui contient en grande quantité des cellules de levure actives et encore assez de sucre pour que cette fermentation continue.

On n'a pas encore d'expérience concernant l'usage du saccharate de chaux (brevet de A. B. Hillmann et S. Spencer à Londres) et du phosphate de sodium (brevet de W. Gaston). L'usage de l'acide sulfurique, avec ou sans mélange d'alun, est dangereux et doit être rejeté sans conditions.

Il y a un grand nombre de facteurs qui exercent une influence délètère sur la consistance de la bière, et malgré la plus grande prudence et l'observation de toutes les règles indiquées pour le brassage, cette boisson est exposée à bien des accidents qui affectent plus ou moins sa qualité. Le brasseur se voit donc obligé, dans ces conditions, de s'appliquer à la conservation de ses produits. Le moyen le plus rationnel, celui qui affecte le moins les propriétés de la bière, est la pasteurisation, ainsi nommée d'après Pasteur, son inventeur. (Voyez l'article *Vin.*) Il s'applique aussi bien à la bière en bouteilles, qu'à la bierre en tonneaux, et on s'en est déjà servi souvent. On a récemment recommandé et on emploie à présent en Allemagne pour la conservation de la bière de l'acide salicylique. Cette préparation semble en effet bien remplir son but; il faudrait cependant pour cet acide comme pour certaines préparations de bore employées de même manière (acide borique et borax), que l'on fît des expériences physiologiques pour démontrer leur innocuité à l'usage prolongé; jusque-là on ne peut pas en approuver l'emploi légal. Nous en dirons autant du sulfite double de chaux.

Afin de donner à la bière une couleur plus foncée, on soumet une partie du malt au séchage au four, un peu plus longtemps que le reste. Ce procédé, préféré par beaucoup de consommateurs, ne diminue en aucune manière les propriétés nutritives de la bière, et n'offre aucun danger pour la santé.

D'autre part, beaucoup de brasseurs et de cabaretiers, pour rendre plus foncée une bière naturellement claire, la colorent soit avec du sucre brûlé, soit avec de l'extrait de racine de chicorée. Cela n'affecte pas non plus la qualité de la bière. Cependant, on emploie quelquefois ce procédé pour donner à des bières de qualités inférieures une meilleure apparence. On emploie encore, pour le même objet, des substances dont la composition est inconnue, et dont l'action par conséquent ne peut pas être appréciée; ce dernier procédé doit être rejeté.

Toute bière a une réaction chimique acide.

La question de savoir si cette acidité la rend impropre à la consommation est considérée de différentes manières par les consommateurs de divers pays. Ainsi, un Allemand considérera comme acide et imbuvable la bière qu'un Belge boira encore avec grand plaisir. Le goût acide dépend principalement de la relation entre les acides et l'extrait contenus dans la bière. Ce dernier point pourrait être réglementé par loi si on adoptait par exemple, avec Griessmayer, que : la relation entre l'extrait et les acides ne doit pas dépasser 4, pour la bière qui a reposé, 2 pour la bière courante. (Extrait : acide lactique $= 100 : \chi$).

La bière ne doit jamais contenir une grande quantité d'acide; les sels formés par la neutralisation des acides sont aussi, pour dire le moins, peu à désirer.

Le contenu de la bière en alcool ne doit pas avoir été augmenté par des additions d'esprit de vin, encore moins par de l'esprit de pomme de terre.

Il peut se faire que, par manque de soins pendant le brassage, la bière se trouve contenir du cuivre et du plomb ; ceux-ci donnent lieu à des phénomènes toxiques.

Enfin, nous mentionnerons ici qu'il est des bières locales qui se distinguent de la bière proprement dite, et qu'on sert au consommateur sous le nom de bière blanche, Broyan, etc., etc. Les unes sont fabriquées sans houblon, les autres, faites avec du malt de froment; elles contiennent aussi des acides végétaux, des épices, et autres substances non délétères, dont la présence donne à ces boissons leur goût caractéristique.

Celui qui fait usage de ces dernières sait toujours qu'il ne boit pas de *biére proprement dite.*

Les hydrures de carbone et les éléments azotés contenus dans la bière peuvent, jusqu'à un certain point et selon la qualite de boisson ingérée, être considérés comme aliments. Ce n'est que dans la bière normale que la propriété nutritive se montre dans toute sa force. La bière de mauvaise qualité, dans laquelle les éléments inorganiques sont mal représentés, et à laquelle on a ajouté de la glycérine, pour remédier à l'insuffisance en extrait et en sucre, n'a plus sa composition normale, car l'équilibre entre l'alcool et les parties extractives est détruit. Ce que nous disons ici s'applique au consommateur en bonne santé ; mais c'est d'une importance encore bien plus considérable pour le malade et le convalescent, auxquels la bière est ordonnée comme rénovateur des forces. Dans un cas semblable, où la santé peut être mise en danger, par un désir inconsidéré de gain du côté du marchand, il est évident que la falsification de la bière peut être une manipulation des plus condamnables.

Tandis que pour les autres substances alimentaires, il est facile de reconnaître quels sont les éléments qui leur appartiennent, et par conséquent ceux qui leur sont étrangers, la bière se trouve former, à ce point de vue, une exception particulière ; pour elle, ce sont les conditions de taxes qui gouvernent en premier.

Les taxes dans le duché de Bade précisent la contenance des tonnes de brasseries. Elles ne s'occupent pas de la qualité des matières brutes. Dans l'empire et dans le Wurtemberg on impose le malt destiné au brassage, mais il est permis d'employer des succédanés déjà taxés. En Bavière, on n'impose que le brassage du malt d'orge, tout succédané est défendu. L'article 7 de la loi bavaroise du 16 mai 1868 dit :

« Il est défendu, dans la préparation de la bière, de remplacer le malt par quelque substance que ce soit ; il est également défendu d'employer pour cet usage, du grain non malté, ni de mélange fait de grain non malté et de malt.

« Pour la fabrication de la bière brune, il n'est permis de se servir que de malt d'orge. »

Selon les termes de cet article, l'emploi de succédanés du malt, tels que : farine de gruau, différentes espèces de grains bruts, farine de pommes de terre ou fécule, riz, maïs, mélasse, sucre de raisin, sucre d'orge, couleur, sucre de malt, glycérine, acide tartrique, suc de réglisse, chicorée, caramel, sont prohibés dans la fabrication de la bière. Par conséquent, aussi bien pour l'application de la taxe que dans les règlements de police hygiénique, on entend en Bavière sous le nom de bière la boisson préparée seulement avec le malt d'orge, le houblon et l'eau. Dans le reste de l'Allemagne, au contraire, on nomme bière la boisson préparée avec le malt et tous les autres succédanés prohibés en Bavière.

La substitution de succédané au houblon est considérée en Bavière comme falsification et punie comme telle.

Considérées au point de vue hygiénique, les lois existantes en Bavière méritent de toutes manières la préférence. Comment ces lois s'accordent avec celles qui régissent le reste de l'Allemagne sans diminuer le rendement des taxes, est une question qu'il n'appartient pas à la Commission sanitaire de débattre.

**Résumé.**

On doit comprendre sous le nom de bière, seulement des boissons fermentées faites avec du malt d'orge, du houblon, de la levure et de l'eau. Toute autre boisson semblable,

mais faite avec des substances différentes, doit être vendue sous un nom qui la fasse reconnaître, comme, par exemple, *bière blanche.*

Il serait désirable que la composition des moûts servant à la fabrication des bières locales, comme la bière blanche, le Broyan, etc., fût réglementée par voie légale.

Des succédanés sont employés dans beaucoup de brasseries. Comme tels, en place de malt, nous signalerons l'amidon, le sucre d'amidon et la glycérine. De nouvelles recherches démontreront si le sucre d'amidon, qui pénètre encore dans le commerce dans un état d'impureté considérable, est nuisible.

L'emploi de la glycérine en brasserie doit être rejeté.

Les trois succédanés, amidon, sucre d'amidon et glycérine, diminuent, comme libres d'azote, la quantité relative d'albumine que devrait contenir la bière et affectent ainsi sa composition naturelle.

Les succédanés du houblon, comme incomplets et surtout en vue du dommage possible qu'ils peuvent causer, doivent être rejetés.

La recommandation, de la part du détaillant, de substances telles que la glycérine, etc., comme succédanés dans la brasserie, est inadmissible.

L'usage de *couleurs*, etc., pour rendre la bière plus foncée n'est pas dangereux, mais il est cependant calculé pour donner au produit l'apparence d'une meilleure qualité.

Comme moyen de clarification il n'y a rien à reprocher à l'usage de copeaux de charme, de noisetier, de la colle de poisson, du tannin.

Pour conserver la bière en bouteilles, nous recommandons la pasteurisation, qui est suffisante. Pour la bière en tonneaux, on a employé dernièrement l'acide salicylique et le sulfite double de chaux; des investigations plus complètes démontreront si ces substances n'offrent point de danger à l'usage prolongé.

Une bière qui doit être entièrement profitable au consommateur doit toujours conserver un certain équilibre dans ses proportions relatives d'alcool et d'extrait. Dans l'extrait les proportions relatives entre l'albumine, les hydrates de carbone et les sels, doivent être telles qu'on les trouve dans le brassage honnêtement fait avec de l'orge. Toute bière devenue acide à un haut degré doit être rejetée.

On ne connaît pas encore sûrement toutes les substances qui servent de succédanés au houblon.

(*La fin des substances alimentaires au prochain numéro.*)

## ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 26 avril.** — Sur le problème inverse du mouvement d'un point matériel sur une surface de révolution. Note de M. H. Resal.

— Sur la loi de répartition suivant l'altitude de la substance absorbant dans l'atmosphère les radiations solaires ultra-violettes; par M. A. Cornu.

— Étude des propriétés explosives du fulminate de mercure; par MM. Berthelot et Vieille. — « L'Académie se rappelle qu'elle m'a fait l'honneur de me désigner, il y a quelques années, au choix du ministre de la guerre, pour faire partie du Comité consultatif des poudres et salpêtres. Peut-être les recherches théoriques et pratiques que j'avais eu occasion de faire sur les matières explosives pendant le siége de Paris n'étaient-elles pas étrangères à cette désignation. Les problèmes théoriques en particulier, relatifs aux nouvelles substances explosives, telles que les picrates, la nitroglycérine, la dynamite Nobel, la poudre-coton, etc., n'avaient guère été posés avant mes premières publications : *Sur la force de la poudre et des substances explosives.* Ils ont pris un intérêt de plus en plus vif par suite des applications croissantes de ces nouveaux composés aux travaux pyrotechniques.

L'appui donné par l'Académie à cet ordre de recherches n'est pas demeuré stérile. En effet, le ministre de la guerre a institué récemment une Commission des substances ex-

plosives, destinée à en approfondir l'examen scientifique. Cette Commission vient aujourd'hui vous présenter, avec l'autorisation libérale du ministre, les premiers résultats de la portion théorique de ses études, choisis parmi ceux qui ont paru susceptibles d'être publiés avec profit pour la science et sans inconvénient pour la défense nationale.

Ces résultats comprennent l'étude des propriétés explosives du fulminate de mercure, par MM. Berthelot et Vieille; l'étude des propriétés explosives du coton-poudre pur ou nitraté et celle de la nitroglycérine, par MM. Sarrau et Vieille. L'Académie connaît déjà les remarquables travaux de M. Sarrau sur les diverses poudres. M. Vieille, qui nous a apporté dans ces dangereuses expériences le concours d'un zèle et d'une adresse consommés, est un jeune ingénieur du plus grand mérite et dont le nom reparaîtra sans doute plus d'une fois dans cette enceinte. Je vais exposer les recherches que j'ai exécutées, avec sa collaboration, sur le fulminate de mercure.

Le fulminate de mercure est l'un des types les plus parfaits des matières brisantes; il joue le principal rôle dans la fabrication des amorces, comme dans la détonation proprement dite de la poudre-coton et de la dynamite. Au point de vue de la théorie, aussi bien que des applications, son étude présente la plus grande importance. Cependant, l'examen scientifique de ses propriétés explosives n'a guère été entrepris jusqu'à présent : soit à cause des dangers que présente le maniement de cette substance, soit en raison de la date toute récente à laquelle les problèmes théoriques relatifs aux nouvelles matières explosives ont été soulevés pour la première fois.

Nous avons déterminé dans nos expériences :

1° La nature des produits de l'explosion du fulminate, nature qui avait été soupçonnée, plutôt que reconnue par des analyses exactes; elle joue un rôle essentiel dans l'interprétation des effets explosifs de la matière;

2° La chaleur dégagée pendant l'explosion du fulminate pur; on en conclut sa chaleur de formation et une certaine mesure de ses effets explosifs;

3° La densité du fulminate de mercure;

4° La pression développée pendant l'explosion en vase clos, dans des conditions diverses de volume des capacités enveloppantes et de contact entre leurs parois et le corps explosif.

L'ensemble de ces résultats fournit des notions plus précises sur les effets explosifs du fulminate de mercure, et il permet de rendre compte des caractères propres de la détonation de cette substance. Exposons les faits. »

Suivent les expériences très-nombreuses et les calculs que nous ne pouvons reproduire ici. Nous passons de suite aux propriétés fondamentales reconnues au fulminate de mercure.

« Ce ne sont, en général, ni le volume des gaz dégagés, ni la quantité de chaleur produite qui donnent au fulminate son caractère propre et ses avantages spécifiques. En effet, il est surpassé, sous ce double rapport, par la plupart des poudres explosives. La pression développée sous une densité de chargement donnée est moindre aussi, comme on vient de le dire, pour le fulminate de mercure que pour la poudre-coton, et à peu près la même que pour la dynamite à 75 pour 100, c'est-à-dire inférieure à la nitroglycérine pure.

La supériorité de puissance du fulminate se manifeste surtout dans les actions exercées au contact, et elle tient à trois causes, savoir : la presque instantanéité de la décomposition de ce corps par simple inflammation; l'absence presque totale de dissociation des produits; enfin, la grande densité de la matière. En raison de ces conditions, les produits définitifs de la réaction semblent formés tout d'abord, avant que la matière ait eu le temps de prendre un volume notablement supérieur à celui qu'elle occupait dans son état solide primitif. Si donc le fulminate détone dans un récipient au contact de la paroi même, il développe sur celle-ci, au premier moment, une pression instantanée n'ayant aucun rapport avec la pression moyenne, réglée par la capacité du récipient. Nous avons

essayé d'évaluer la pression développée au contact dans ces conditions, en nous appuyant sur ce fait d'expérience que les courbes représentatives des tensions en vase clos, pour les matières explosives connues, tendent rapidement vers une asymptote. Cela étant admis, le fulminate, sous sa densité absolue de 4.42, développerait au contact une pression de 48,000 atmosphères; tandis que la poudre-coton comprimée, sous la densité 1.1, telle qu'elle est employée pour les usages militaires, développerait seulement au contact 24,000 atmosphères. Un calcul semblable montre qu'aucune matière explosive connue ne donne au contact une pression instantanée comparable à celle du fulminate. Sans insister plus qu'il ne convient sur ces chiffres, il nous a paru cependant utile de les signaler, parce qu'ils indiquent le sens général des phénomènes.

La supériorité des effets dus au choc explosif du fulminate s'explique par cette circonstance, jointe à l'absence de dissociation : rien ne résiste au contact direct de cet agent.

Dans une expérience, le fulminate avait été déposé sur le fond d'une bombe calorimétrique en acier, la pression moyenne ayant été calculée à l'avance, de façon à ne pas surpasser 50 atmosphères. Cependant, la cuvette en acier fut emboutie sur toute la surface occupée par la charge, dont les contours se trouvèrent imprimés sur le métal.

On sait que le fulminate de mercure est éminemment apte à déterminer cette propagation presque instantanée de la déflagration, si distincte de l'inflammation proprement dite, et qui est indispensable pour permettre à la dynamite et à la poudre-coton comprimée de développer toute leur puissance. L'un de nous a donné ailleurs la théorie générale de ces effets caractéristiques, théorie qui rattache à la violence du choc initial la brusquerie des décompositions consécutives, ainsi que la grandeur des pressions exercées au contact pendant le cours de ces décompositions (*Sur la force de la poudre*, p. 165-166; 2e édition, 1872). Les faits qui viennent d'être exposés complètent cette théorie et montrent pourquoi le fulminate de mercure est particulièrement propre à provoquer les détonations proprement dites des autres matières explosives. »

— Sur le choléra des poules; études des conditions de la non-récidive de la maladie et de quelques autres de ses caractères; par M. L. Pasteur. — Nous publions en tête de ce numéro, avec la première partie, que nous avions promis de donner, cette seconde partie du travail très-important de l'auteur.

— Observations de la comète *Schaberle*, faites à l'Observatoire de Marseille; par M. Stéphan.

— Sur la météorite tombée, le 10 mai 1879, près d'Estherville [Emmet County, Iowa (États-Unis)]. Note de M. J. Lawrence Smith. — « La chute de cette météorite a offert des circonstances qui la rendent tout à fait exceptionnelle; aussi n'ai-je pas manqué, dès mon retour en Amérique, d'aller visiter les localités où le phénomène avait été observé.

*Circonstances de la chute.* — La région où les météorites d'Estherville sont tombées est exactement située sur la frontière commune des États d'Iowa et de Minnesota (par 43°.30′ de latitude nord et 94°.50′ de longitude ouest). Elle fait partie de ce territoire si remarquable, où, dans l'espace d'un seul mois, se sont succédé les trois chutes de Rochester (Indiana), de Cynthiana (Kentucky) et de Warrington (Missouri). J'en ai donné la carte dans un Mémoire inséré, il y a deux ans, dans les *Annales de chimie et de physique*.

On a constaté, le 10 mai, les phénomènes ordinaires qui accompagnent les chutes météoritiques, mais avec une intensité tout à fait exceptionnelle. Le choc des pierres sur le sol fut si fort que deux personnes l'entendirent nettement à 200 mètres et 300 mètres de distance.

Évidemment, il s'est produit deux explosions successives. La première eut lieu à une certaine hauteur dans l'atmosphère, d'où résultèrent plusieurs grands fragments trouvés en divers points, sur une surface de 6 kilomètres carrés, le plus volumineux occupant la situation la plus orientale. Une seconde explosion arriva au moment où le bolide allait toucher terre, et c'est d'elle que dérivent les petits éclats trouvés auprès du gros bloc.

La plus grosse masse gisait à $2^m.50$ au-dessous de la surface du sol. La seconde grosse masse était entrée à $2^m.50$ de profondeur dans une argile bleue, à 3 kilomètres environ de la première. La troisième ne fut découverte que le 23 février 1880, après plus de neuf

mois de séjour dans le sol. Celle-ci est tombée à 6 kilomètres de la première. Il y a quelques fragments plus petits, sans doute détachés de l'échantillon principal, au voisinage de la surface du sol, car on les a ramassés tout près de lui.

Les blocs recueillis pèsent respectivement 198 kilogrammes, 78 kilogrammes, 42 kilogrammes, 13 kilogrammes, $4^{kgr}.5$, $2^{kgr}.2$, et 1 kilogramme. Un ingénieur des chemins de fer estime à 60 kilomètres la hauteur du bolide quand il apparut et à un nombre un peu moindre son altitude au moment de l'explosion.

Le tableau suivant résume la composition de cette météorite aussi complétement que j'ai pu la déterminer.

| | |
|---|---|
| Bronzite | Abondant. |
| Olivine | Abondant. |
| Silicate non défini complétement jusqu'ici. | Traces. |
| Fer nickelé | Abondant. |
| Chromite | Faible quantité. |
| Troïlite | Traces. |

Bien qu'il n'y ait rien de particulier à noter dans la composition de cette pierre, il faut cependant lui faire une place à part parmi les météorites, au point de vue des phénomènes qui ont accompagné la chute, et spécialement de la force de pénétration des échantillons dans le sol et à celui des caractères physiques, surtout en ce qui concerne le mode d'association des minéraux constituants. »

— De l'escourgeon, comme fourrage vert. Note de MM. Is. Pierre et Lemétayer. — « Les nourrisseurs de la banlieue de Paris, les cultivateurs des départements voisins et les éleveurs du Calvados emploient souvent, comme fourrage vert, le seigle consommé sur place ou préalablement fauché.

L'un de nous (Is. Pierre) a constaté, par l'analyse, il y a environ vingt-huit ans, que ce fourrage n'a pas la même valeur comme aliment à toutes les époques de son développement : ainsi, quand il est parvenu à une hauteur de $0^{m}.18$ à $0^{m}.20$, le seigle vert, pris à l'état naturel, dose $5^{gr}.8$ d'azote par kilogramme; lorsqu'il est complétement desséché, ce même fourrage dose $22^{gr}.8$ d'azote par kilogramme; lorsqu'il commence à épier, le seigle vert, pris à l'état naturel, dose $4^{gr}.3$ d'azote par kilogramme et $18^{gr}.1$, lorsqu'il est complétement privé d'humidité.

L'*escourgeon* ou *sucrion*, employé au même usage par les nourrisseurs de la banlieue de Paris, est plus tendre que le seigle et plus recherché par les animaux; sa valeur sucrée lui a valu le nom de *sucrion*.

Nous nous sommes proposé d'examiner la richesse de ce fourrage à diverses époques de son développement, et l'on trouvera ci-après le résultat de nos études.

Nos essais ont été faits en 1878.

Chacun de nos échantillons d'essai correspondait à une superficie de $2^{mq}$. L'examen et l'analyse comparés de ces divers échantillons nous ont donné les résultats suivants :

| Époque de la coupe. | Poids total à l'état vert. | Perte par dessiccation pour 100. | Matière sèche pour 100. |
|---|---|---|---|
| *1878.* 29 avril | $5^{kgr}.030$ | $94^{gr}.25$ | $5^{gr}.75$ |
| 16 mai | $6^{kgr}.020$ | $88^{gr}.61$ | $11^{gr}.39$ |
| 31 mai | $5^{kgr}.040$ | $80^{gr}.60$ | $19^{gr}.40$ |
| 15 juin | $3^{kgr}.700$ | $78^{gr}.52$ | $21^{gr}.48$ |

| Époque de la coupe. | Azote à l'état vert par kilogr. | Azote par kilogramme de matière sèche. |
|---|---|---|
| *1878.* 29 avril | $2^{gr}.84$ | $21^{gr}.30$ |
| 16 mai | $2^{gr}.52$ | $12^{gr}.90$ |
| 31 mai | $2^{gr}.41$ | $9^{gr}.60$ |
| 15 juin | $1^{gr}.88$ | $6^{gr}.70$ |

Il résulte des données du premier tableau que, dans l'espace de six semaines, le poids

de la matière sèche a quadruplé, et que, dans le dernier mois d'observation, ce poids a plus que doublé.

Ce tableau nous montre encore que le 15 juin, c'est-à-dire une quinzaine de jours après l'épiage de l'escourgeon, celui-ci contenait encore près de 80 pour 100 de son poids d'eau, c'est-à-dire que, sur 100 kilogrammes de fourrage coupé en vert, il y avait encore près de 80 kilogrammes d'eau.

Il résulte également de la comparaison des richesses des deux fourrages que c'est plutôt son abondance et sa précocité qui font rechercher l'escourgeon que sa richesse en matière azotée. »

— M. le Président fait connaître les noms des membres de la Commission chargée d'examiner les questions scientifiques relatives au percement de l'isthme de Panama.

— M. de Lesseps met à la disposition de la Commission divers documents relatifs au percement de l'isthme de Panama.

— M. Th. du Moncel, au sujet de l'intéressante communication de M. Bouty, sur les courants thermo-électriques développés au contact d'un métal et d'un liquide, croit devoir rappeler la Note de M. Hellesen, qui a été publiée dans les *Comptes-rendus* de l'année 1877, et les expériences qu'il a entreprises lui-même sur cette question en 1872.

— M. Milne-Edwards offre à l'Académie le quatorzième et dernier volume de son ouvrage intitulé : *Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée de l'homme et des animaux*. Afin de rendre ce livre facile à consulter, il y sera joint une table des matières très-détaillée, qui paraîtra prochainement; mais, pour la préparation de cette table, l'intervention de l'auteur n'est pas indispensable, et, par conséquent, le travail auquel celui-ci a consacré les vingt-cinq dernières années peut être considéré comme terminé.

— M. Dausse communique à l'Académie, sur l'endiguement du Tibre à Rome, une lettre qu'il vient d'adresser à M. le ministre des travaux publics du royaume d'Italie.

Dans cette lettre, M. Dausse rappelle les idées qu'il a déjà exprimées plusieurs fois sur la nécessité de l'abaissement et du creusement du lit du Tibre, insiste sur la régularisation du cours du fleuve et condamne l'exhaussement indéfini des quais.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1880.

— Quelques considérations à l'appui d'une Note du 29 mars, sur l'impossibilité d'admettre, en général, une fonction des vitesses dans toute question d'hydraulique où les frottements ont un rôle notable. Note de M. J. Boussinesq, présentée par M. de Saint-Venant.

— Sur la dépendance de deux gyroscopes électro-magnétiques soumis à un même circuit d'induction. Note de M. W. de Fonvielle.

— M. Maurice Levy prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la section de mécanique.

— M. le Secrétaire perpétuel, en annonçant la mort prématurée de M. de Luca, à qui son long séjour en France avait fait, parmi nous, de nombreux amis, rappelle quelques-uns des travaux présentés par ce savant à l'Académie.

M. de Luca, qui a publié un grand nombre de Notes ou Mémoires, a étudié la composition du blé des diverses régions de l'Italie, la fermentation alcoolique des fruits, la nature chimique du sol au voisinage de Pouzzoles et les gaz ou vapeurs rejetés par la solfatare. Dans ces derniers temps, il avait adressé des recherches chimiques sur divers objets trouvés à Pompéi : bronzes, matières grasses, substances filamenteuses, carbonisées, etc.

Les chimistes avaient en M. de Luca un représentant très-utile et très-actif en Italie. Les études qu'il avait entreprises sur le mode de formation de l'huile dans les olives et sur les propriétés singulières de la cyclamine mériteraient d'être poursuivies et complétées.

— La surface de l'onde, considérée comme surface limite. Note de M. A. Mannheim.

— Sur le calcul numérique des intégrales définies. Note de M. B Baillaud, présentée par M. Hermite.

— Sur les équations limites simultanées et sur une classe de courbes gauches. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur la série $F^3$ ($\alpha$, $\alpha'$, $\beta$, $\beta'$, $\gamma$, $x$, $y$). Note de M. APPELL, présentée par M. Bouquet.

— Sur l'influence de la température sur la durée de la période d'un diapason. Note de M. E. MERADIER.

— Sur la théorie des courants d'induction. Note de M. MASCART.

— Sur une méthode expérimentale propre à déterminer les lignes de niveau dans l'écoulement stationnaire de l'électricité à travers les surfaces conductrices. Note de M. ADRIEN GUÉBHARD, présentée par M. Desains.

— Mesure absolue du phénomène de Peltier au contact d'un métal et de sa dissolution. Note de M. E. BOUTY, présentée par M. Jamin.

— Mesure de la différence de potentiel de deux métaux en contact. Note de M. H. PELLAT, présentée par M. Jamin.

— Sur la théorie de la double réfraction circulaire. Note de M. GOUY, présentée par M. Desains.

— Influence de la température sur la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. Note de M. E.-H. AMAGAT. — « J'ai étudié l'azote, l'hydrogène, le formène et l'acide carbonique, depuis la température ambiante jusqu'à 100 degrés, et, comme limites de pression, entre 35 atmosphères et 420 atmosphères.

Quoique les limites de température soient peu écartées, les variations subies par la compressibilité, surtout pour les deux derniers gaz, ont été tellement considérables, que j'ai pu saisir facilement l'ensemble du phénomène.

Les trois lois suivantes apparaissent très-nettement :

1° Quand un gaz est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, sa compressibilité croît quand la température augmente.

2° Quand un gaz est moins compressible que ne l'indique la loi, sa compressibilité augmente avec la température.

3° Cet accroissement, assez rapide au voisinage de l'ordonnée minima, où le gaz suit *accidentellement* la loi de Mariotte, se ralentit bientôt, de telle sorte que, sous des pressions constantes, l'effet de la température devient de moins en moins considérable.

Le tableau suivant, relatif à l'acide carbonique, montre clairement ces faits :

| | VALEURS DE $\frac{pv}{p'v'}$ | | |
|---|---|---|---|
| Températures. | entre 39atm.40 et 92atm.10. | entre 157atm.80 et 328atm.90. | entre 328atm.90 et 418atm.40. |
| 34°.9 | 3.126 | 0.549 | 0.804 |
| 39°.8 | 2.336 | 0.562 | 0.815 |
| 49°.9 | 1.637 | 0.602 | 0.821 |
| 70°.1 | 1.312 | 0.701 | 0.840 |
| 100°.1 | 1.198 | 0.929 | 0.870 |

L'hydrogène, dès la pression normale, se trouve dans le cas de la seconde loi : sa compressibilité augmente avec la température. C'est le résultat auquel j'étais arrivé, il y a huit ans (1), en étudiant ce gaz entre 1 atmosphère et 2 atmosphères jusqu'à 320 degrés.

Les autres gaz, au contraire, aux faibles pressions, se trouvent dans le premier cas : leur compressibilité décroît avec la température. C'est également le résultat auquel j'étais arrivé. Ayant suivi cette diminution jusqu'à 320 degrés pour l'air et 250 degrés pour l'acide sulfureux et l'acide carbonique, sans trouver de changement de signe dans l'écart, j'ai pensé que ce changement ne se manifesterait point à des températures supérieures ; mais les résultats auxquels j'arrive aujourd'hui prouvent que, si ma conclusion relativement à l'hydrogène se trouve pleinement vérifiée, il peut se faire que pour les autres gaz, elle ne soit exacte qu'entre les limites expérimentales entre lesquelles j'avais opéré alors. Toutefois, si l'air, par exemple, entre 1 atmosphère et 2 atmosphères devient, à une température suffisamment élevée, moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, sa com-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIX.

pressibilité ne continuerait pas à décroître, la température augmentant toujours. Au contraire, le rapport $\frac{pv}{p'v'}$ après avoir pris une valeur très-peu inférieure à l'unité, commencerait à croître, la température continuant toujours à s'élever, et le gaz se rapprocherait de nouveau et indéfiniment de la loi de Mariotte, qui serait encore la loi limite. J'espère que ce point sera éclairci par les expériences que je poursuis actuellement. »

— Recherches sur la passivité du fer (deuxième partie). Note de M. L. Varenne. — « La Note présentée aujourd'hui, dit l'auteur, est la confirmation des résultats de ses premières expériences et a pour but de déterminer les causes de la formation de cette gaine gazeuse et les influences qui en maintiennent ensuite l'adhérence (Voir sa première communication, numéro de janvier 1880, p. 7 et 8, *Moniteur scientifique*).

Après de nouvelles expériences où il détermine : 1° que la passivité est toujours précédée d'une action chimique de durée variable; 2° que la passivité peut être déterminée sur une tige de fer par l'immersion d'une fraction seulement de cette tige dans l'acide azotique concentré; 3° comment varie l'adhérence de cette gaine gazeuse avec les circonstances dans lesquelles est placé le métal, l'auteur, dans un quatrième paragraphe, annonce que, d'après des expériences positives, l'on peut déterminer synthétiquement la passivité par immersion prolongée du fer dans le bioxyde d'azote sous une pression considérable. »

— Sur la teneur en fer des eaux minérales de Rouen et de Forges-les-Eaux; par M. A. Houzeau. — « Le procédé que j'ai suivi consiste à additionner d'acide sulfurique pur un volume connu d'eau immédiatement après sa prise à la source; à évaporer à siccité jusqu'à dégagement total de l'acide mis en excès, puis à reprendre le résidu salin, et souvent charbonneux, par de l'acide chlorhydrique pur et à doser, à l'aide d'une solution titrée de caméléon, le fer ramené au minimum d'oxydation par le zinc pur, en se conformant sur ce point aux précieuses indications fournies par M. Boussingault dans son important travail sur l'acier. »

— Isomères de la phloroglucine. Note de M. Arm. Gautier, présentée par M. Wurtz. — « Diverses considérations m'ont conduit à penser que les glucosides végétaux sont aptes à subir dans la plante des déshydratations portant sur leur radical glucosique, d'où résultent de nombreux dérivés, parmi lesquels il y a lieu de distinguer la série remarquable des corps qui, par l'action des acides forts ou la fusion avec les alcalis, fournissent de la phloroglucine. Les quercétines, les catéchines, beaucoup de tannins et de matières colorantes végétales, la maclurine, le morin, l'acide filicique, la lutéoline, la scoparine, etc., sont dans ce cas. On pouvait donc se demander : d'abord, si les glucoses sont bien aptes à fournir directement de la phloroglucine par simple déshydratation; ensuite, si aux divers glucoses pouvant entrer dans la constitution des glucosides végétaux, correspondraient dans leurs dérivés naturels diverses phloroglucines. Quoiqu'il n'y ait lieu de prévoir, d'après la théorie des isomères aromatiques, que trois corps en $C^6H^6O^3$, même en faisant ici abstraction des polymères et du pyrogallol, je pense, d'après les considérations précédentes et les observations que je vais rapporter, que le nombre de ces corps de saveur douce, véritables glucoses aromatiques par leurs caractères généraux, de composition identique et de propriétés très-analogues à celles de la phloroglucine, augmentera beaucoup à mesure qu'on fera une étude attentive de ces dérivés.

L'auteur, guidé par ces considérations, a obtenu trois sucres aromatiques en fondant avec les alcalis : 1° la matière colorante du vin rouge de Carignane; 2° la quercitine du quercitron; 3° le phénol.

La différence des points de fusion de ces sucres et la non-identité de leurs formes cristallines portent à penser, dit l'auteur, que ces corps sont isomères; mais il n'en reste pas moins établi que ces trois substances : *phloroglucine* de la phloridzine, *œnoglucine* de la matière colorante du vin; *querciglucine* de la quercétine, ne sauraient être confondues.

— Sur les produits contenus dans les cokes de pétrole. Note de MM. L. Prunier et E. Varenne, présentée par M. Berthelot (voir plus loin les diverses Notes de M. Prunier).

— Sur une explosion singulière produite pendant un chauffage du vin, et sur une nou-

velle méthode de dosage d'alcool. Note de M. V. Wartha, présentée par M. Pasteur. — « Dans les caves d'une de nos plus renommées maisons de commerce de vins (de Buda-Pesth), on faisait subir dernièrement à une quantité d'environ 6 hectolitres d'un très-précieux vin de liqueur de Tokai, de 15 volumes pour 100 d'alcool, le procédé de M. Pasteur. Au moment où presque toute la quantité de vin avait déjà passé par l'appareil et qu'il n'y manquait qu'un hectolitre environ, une explosion terrible eut lieu. L'ouvrier fut lancé au mur et reçut des blessures assez graves, tandis que le contenu du tonneau se perdit tout entier. Il est probable que cette explosion inattendue fut causée par l'inflammation d'un mélange d'alcool et d'air ordinaire, contenu dans l'espace vide du tonneau, et aussi d'un courant d'air et de vapeurs sortant du tonneau qui s'alluma au foyer placé à $1^m.50$ de distance, et transmit ainsi l'inflammation jusqu'à l'intérieur du tonneau.

Autant que je sache, il n'existe jusqu'à présent pas d'observations exactes sur l'inflammation de l'air saturé de vapeurs d'alcool à des températures différentes, et pour cette raison je me suis livré à une série d'expériences préliminaires, afin de faire connaître la température minima à laquelle l'inflammation desdits mélanges peut encore avoir lieu. Cette question étant d'une grande importance pratique, je prends la liberté de présenter à l'Académie quelques résultats de mes expériences.

« Il en résulte que la limite de température des vapeurs dégagées d'un liquide contenant les proportions suivantes d'alcool est celle-ci :

| Alcool pour 100. | Limite de température. |
|---|---|
| 8 | 55 degrés. |
| 9 | 53 — |
| 10 | 51 — |
| 11 | 50 — |
| 12 | 48 — |
| 15 | 43 — |

L'explosion dont j'ai parlé n'est donc pas difficile à expliquer. Je me suis assuré qu'avec l'appareil porté à une température d'échauffement d'environ 62-63° centigrades, le vin découlant parvient au tonneau avec une température de 40° centigrades. Il arriva donc très-aisément (et dans ce cas il fut sûr) que la température du vin à échauffer fût portée jusqu'à 70° centigrades. C'est alors que le danger dut commencer, et il est probable que la limite de 43° centigrades fut non-seulement atteinte, mais encore surpassée. Il est donc de rigueur, surtout quand l'opération est faite dans une localité à éclairage de lampes avec des vins de grande richesse d'alcool, de refroidir le vin écoulant de l'appareil à l'aide d'une petite glacière et de lui rendre sa température originaire, ce qui, d'ailleurs, est toujours fort désirer.

Étant actuellement occupé de vérifier la limite d'explosion des mélanges d'alcool et d'air à l'aide d'un appareil précis et au moyen de l'étincelle électrique, j'espère en obtenir non-seulement des nombres plus exacts encore, mais aussi, si la méthode est assez simple, d'en *déduire une nouvelle manière de doser l'alcool*. »

— Reproduction synthétique des silicates alumineux et des silico-aluminates alcalins de la nature. Note de M. Stanislas Meunier. — Par l'action simultanée sur l'aluminium métallique de la chaleur rouge et d'un double courant de vapeur d'eau et de vapeur de chlorure de silicium, j'ai obtenu des myriades d'aiguilles cristallisées, transparentes, enchevêtrées les unes dans les autres et actives sur la lumière polarisée. Elles ont donné à l'analyse des nombres que leur assigne exactement la composition de l'andalousite et du ruthène de la nature. Si, par une complication considérable, on fait intervenir la potasse caustique au contact de l'aluminium, il se produit en abondance des cristaux brunâtres, en trapézoèdres réguliers parfaitement nets, ayant la composition de l'amphigène. Avec eux se présentent quelquefois des cristaux un peu volumineux, qui ont des contours rappelant le feldspath.

Ces résultats montrent que la méthode dont j'ai exposé précédemment le principe, et

qui avait déjà fourni des silicates et des aluminates magnésiens, donne aussi des silicates alumineux et des silico-aluminates alcalins semblables à ceux de la nature : elle est donc générale, et l'on peut prévoir dès maintenant qu'elle pourra conduire à la reproduction artificielle d'un très-grand nombre d'autres espèces minérales.

Suivant moi, cette méthode se recommande surtout par sa similitude avec le procédé mis en œuvre par la nature lors de la formation des cristaux que nous avons imités; elle ne fait intervenir que des éléments dont le rôle minéralisateur aux anciennes époques a été universellement reconnu, et elle se tient strictement dans les conditions précisées, comme conséquences de leurs études, par les observateurs qui ont cherché à se rendre compte de l'origine des roches.

Il me suffira, à cet égard, de rappeler d'un mot la grande conception de Davy, adoptée par Gay-Lussac, et à laquelle l'étude des météorites a ramené M. Daubrée. Elle consiste à croire que, suivant l'heureuse expression d'Élie de Beaumont, les roches primitives sont résultées de la *coupellation naturelle* d'un noyau métallique, sur lequel sont venus s'attaquer les agents d'oxydation et de minéralisation. »

— Sur l'origine et le développement de l'œuf chez la méduse eucope avant la fécondation. Note de M. C. Merejkowsky, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur les analogies qui semblent exister entre le choléra des poules et la maladie du sommeil (nélavan). Note de M. Talmy, présentée par M. Pasteur (1). — « Les symptômes du choléra des poules, maladie sur laquelle les récentes investigations de M. Pasteur ont porté une lumière complète, ont tellement d'analogie avec ceux de la *maladie du sommeil*, qu'en lisant les récentes communications du savant académicien, je me suis demandé si cette dernière affection ne devait pas être rattachée à la même cause.

La maladie du sommeil, affection rare, qui n'a été rencontrée jusqu'ici que sur les nègres de la côte occidentale d'Afrique, a d'abord été signalée par les médecins anglais (1819), mais n'a été exactement observée et décrite que beaucoup plus tard (années 1862 et suiv.) par les médecins de la marine française Dangaix, Nicolas, Guérin, et tout récemment par Corre.

Dans les deux maladies, il n'y a, on peut le dire, qu'un seul symptôme, le sommeil, un sommeil invincible se terminant fatalement par la mort.

En résumé :

I. — La maladie du sommeil qui règne chez les noirs de la côte occidentale d'Afrique pourrait bien être une affection virulente (2).

II. — La maladie du sommeil offre de frappantes analogies avec la maladie étudiée par Moritz, Perroncito et Toussaint, complètement élucidée par M. Pasteur, et qui porte le nom de *choléra des poules*.

III. — A l'avenir, les médecins qui se trouveront en présence de cas de maladie du sommeil soit à bord, soit à la côte d'Afrique ou dans nos colonies à Nègres, ne devront pas négliger de s'enquérir de l'état de santé des poulets qui pourraient être consommés ou bien exister dans le voisinage. Cette étude devra être dirigée au point de vue de la recherche soit du choléra des poules, soit de la diphtérie des volailles, soit de toute autre affection des gallinacés.

IV. — Au Sénégal, il sera également utile d'étudier les affections dont les chevaux et les ânes peuvent être atteints, là surtout où règne la maladie du sommeil dite *nélavane*. La même attention devra se porter sur les poissons de ce pays dont les ouïes offriraient quelque particularité du genre de celle signalée par le docteur Corre.

(1) Voir une description du *nélavan* au Sénégal dans une Lettre du P. Bosch, de la mission de Saint-Joseph à Nyazobil, par Dokar, au Sénégal, dans la *Médecine des ferments* du docteur Déclat (n° 10, 1876). (*Note ajoutée par M. Pasteur*).

(2) Voir à ce sujet la Note du P. Bosch qui parle de la transmission de la maladie par la salive, etc. (*Note ajoutée par M. Pasteur*).

V. — Il sera intéressant d'étudier l'affection papulo-vésiculeuse du nélavane au Sénégal et de tenter son inoculation sur des poules ou tous autres animaux. »

— M. Daubrée appelle l'attention de l'Académie sur la carte géologique du canton de Genève de M. ALPH. FAVRE.

— M. Daubrée présente, de la part de M. DEMANGÉ, des tables synoptiques manuscrites destinées à faire voir la répartition quotidienne et mensuelle des chutes de météorites.

**Séance du 3 mai.** — Sur des transcendantes qui jouent un rôle fondamental dans la théorie des perturbations planétaires ; par M. F. TISSERAND.

— Sur les gaz retenus par occlusion dans l'aluminium et le magnésium, par M. DUMAS.

« J'ai eu déjà l'honneur de communiquer à l'Académie des observations concernant le pouvoir que possède l'argent (1) d'emprisonner à l'état liquide, à une haute température, des quantités considérables de gaz oxygène et d'en conserver une portion très-notable après sa solidification, pendant un temps probablement très-long et peut-être indéfiniment (2).

Des recherches analogues, poursuivies non-seulement sur des métaux, mais sur divers corps composés fusibles, m'ont conduit à des résultats que je me propose de réunir dans un travail d'ensemble. Mais, en attendant que j'aie pu le conduire à son terme, il m'a paru de quelque utilité pour la science d'en détacher certaines parties de nature à intéresser des questions actuellement en cours d'étude.

En soumettant l'aluminium, dans le vide, à l'action d'une température qu'on élève successivement jusqu'au degré convenable pour déterminer le ramollissement de la porcelaine, et en faisant agir sur la cornue qui contient le métal la trompe à mercure jusqu'à complet épuisement, on en retire des quantités considérables de gaz. La séparation du gaz et du métal semble même s'opérer tout à coup vers le rouge-blanc, à en juger par la baisse brusque du baromètre qui fait partie de l'appareil d'épuisement. Si l'opération exige ensuite quelques heures pour l'amener à son terme, c'est que la soustraction, par l'action de la trompe, du gaz répandu dans l'espace vide de l'appareil est nécessairement très-lente.

J'admets donc que l'aluminium chauffé dans le vide au degré de la fusion du cuivre ou de l'argent abandonne des gaz et probablement la totalité des gaz qui se trouvaient renfermés par occlusion dans le métal. La quantité de gaz ainsi dégagée peut dépasser le volume du métal.

200 grammes d'aluminium, représentant 80 centimètres cubes, ont donné 89$^{cc}$.5 de gaz à la température de 17 degrés et sous la pression de 755 millimètres.

Ce gaz renfermait :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique............ | 1.5 |
| Hydrogène.................. | 88.0 |
| | 89.5 |

On peut dire que c'était de l'hydrogène pur. Il n'était accompagné ni d'oxyde de carbone, ni d'azote, ni d'oxygène. L'absence de ce dernier gaz pouvait être prévue ; mais, dans l'étude de ces phénomènes exceptionnels, tout est à constater.

(1) On sait qu'un grand nombre des poids atomiques de Dumas ont été depuis légèrement modifiés par les recherches classiques de Stas sur le même sujet, et que, par suite, l'hypothèse de Prout a perdu beaucoup de ses partisans. La question, cependant, est encore ouverte et il faut mentionner spécialement que Dumas a prouvé dernièrement, par une série d'expériences indiscutables, ce fait très-important et absolument inattendu : l'argent, à l'état solide, occlut des quantités très-appréciables d'oxygène, qui sont mises en liberté lorsque le métal est chauffé à une haute température, pendant quelque temps, dans le vide. L'argent ayant été le point de départ de la détermination d'un grand nombre de poids atomiques, il est évident que toutes ces expériences doivent être répétées avant que l'on ne puisse considérer la question comme définitivement tranchée.

(Extrait de la Biographie de M. Dumas, par M. Hofmann. *Moniteur scientifique*, avril, p. 388.)

(2) Voir ce Mémoire *Moniteur scientifique*, février, 1878, p. 144.

L'aluminium qu'on fait intervenir dans la construction des appareils délicats destinés à l'étude des gaz amenés à des pressions extraordinairement faibles pourrait donc fournir de l'hydrogène, dans le cas où l'on ne l'aurait pas débarrassé de ce gaz par des opérations préalables de purification, c'est-à-dire par l'exposition dans le vide à l'action d'une température élevée.

Je ferai connaître plus tard les changements que le métal éprouve en perdant cet hydrogène, sous le rapport de ses qualités physiques.

Le magnésium, chauffé dans une cornue de porcelaine où l'on avait fait le vide, présente des phénomènes analogues : à une température voisine du rouge-blanc, un dégagement brusque de gaz s'effectue, et, si l'on continue à faire agir la trompe pour opérer l'extraction du gaz produit, on voit paraître, peu à peu, des stalactites dans le col de la cornue, qui finiraient par l'obstruer si l'on opérait sur des quantités suffisamment considérables.

A poids égal, le magnésium m'a donné un volume de gaz double de celui que m'a fourni l'aluminium. Mais le magnésium, qui est plus léger que l'aluminium, a dégagé seulement une fois et demie son volume de gaz. 40 grammes de ce métal représentant 23 centimètres cubes en ont fourni, en effet, 32 centimètres cubes environ.

20 grammes de magnésium ont donné :

| | |
|---|---|
| Hydrogène | $12^{cc}.3$ |
| Oxyde de carbone | $4^{cc}.1$ |
| Total | $16^{cc}.4$ |

40 grammes de magnésium d'une autre préparation ont donné à 15 degrés et $757^{mm}$ :

| | |
|---|---|
| Hydrogène | $28^{cc}.1$ |
| Oxyde de carbone | $1^{cc}.9$ |
| Acide carbonique | $1^{cc}.5$ |
| Total | $21^{cc}.5$ |

Pour ce métal, le gaz renfermé par occlusion consistait encore essentiellement en hydrogène, mais il était accompagné, comme on voit, d'oxyde de carbone, en quantité plus ou moins notable et variant sans doute avec les circonstances de la préparation du métal.

J'ai fait remarquer que, pendant l'opération, on voyait apparaître des stalactites dans le col de la cornue ; elles sont produites par la condensation du métal volatilisé. Lorsqu'on brise la cornue après le refroidissement, on constate, en effet, que la totalité du magnésium est venue se condenser à la voûte de la cornue vers son col, ou même dans une partie de la longueur de celui-ci.

Le magnésium ainsi volatilisé cristallise en se condensant, et les cristaux, doués d'un grand éclat et d'un blanc d'argent, peuvent acquérir des dimensions suffisantes pour permettre des mesures précises

La pureté du magnésium sublimé dans ces conditions me paraît offrir toutes les garanties nécessaires pour la détermination de l'équivalent de ce métal, qui reste encore environnée de quelques doutes.

D'ailleurs, la volatilité du magnésium permettant de le transformer complétement en vapeurs dans un espace vide d'air, il devient possible de déterminer directement la densité de la vapeur de ce métal, en faisant usage des procédés auxquels M. Troost a eu si utilement recours pour les substances qui n'entrent en ébullition qu'à de hautes températures, et je lui laisse volontiers ce soin.

Je ne crois donc pas sans intérêt de signaler ce procédé de purification du magnésium, qui permet de le débarrasser de toutes les substances, soit fixes, soit gazeuses qui l'accompagnent dans les circonstances ordinaires.

Tandis que l'argent emprisonne de l'oxygène, c'est surtout à l'hydrogène que s'adressent l'aluminium et le magnésium. Mais nous verrons par la suite que d'autres gaz peuvent être préférés par d'autres métaux et que d'autres substances non métalliques se comportent de la même manière qu'eux, ou du moins qu'elles abandonnent comme eux,

à une haute température et dans le vide, des gaz qu'elles semblent avoir emprisonnés mécaniquement.

Il est probable que la force en vertu de laquelle les gaz dont il s'agit sont coërcés avec tant d'énergie et pour une si longue durée dans les métaux, ou autres corps, se rapproche néanmoins beaucoup de celle en vertu de laquelle, comme il résulte des intéressantes expériences de M. L. Varenne, le bioxyde d'azote adhère pour un temps plus court à la surface du fer passif.

Mais, avant de se former une opinion sur ces questions délicates, il convient de multiplier les épreuves et d'attendre qu'elles aient permis, par leur comparaison, d'arriver à des conclusions certaines. »

— Sur le choléra des poules. (Voir l'article général.)

— De l'extension de la théorie des germes, etc. (idem.)

— Sur une lettre de M. l'amiral Cloué relative aux trombes. Note de M. Faye.

— Formation des feuilles et apparition de leurs premiers vaisseaux chez des Iris, Allium, Funkia, Hemerocallis, etc.; par M. R. Trécul.

— Sur la loi de réciprocité dans la théorie des nombres. Note de M. Sylvester.

— L'Académie procède à la nomination de Commissions des prix chargées de juger les concours de l'année 1880

— Recherches expérimentales sur la décomposition de quelques explosifs en vase clos; composition des gaz formés. Note de MM. Sarrau et Vieille, présentée par M. Berthelot. — Ces recherches ont été entreprises pour fixer les conditions d'emploi du coton-poudre dans les mines.

Dans ce travail nous étudions comparativement les produits formés, la chaleur dégagée, la pression développée par l'explosion en vase clos:

1° Du coton-poudre pur (1);

2° D'un mélange par parties égales de coton-poudre et de nitrate de potasse;

3° D'un mélange de 40 parties de coton-poudre et 60 parties de nitrate d'ammoniaque,

4° De la nitroglycérine;

5° De la poudre de mine ordinaire (2).

Nous exposons aujourd'hui l'étude des gaz formés pendant l'explosion en vase clos.

Des expériences antérieures ayant démontré que la nature et la composition des gaz dépendent des conditions de leur production, et notamment de la pression sous laquelle ils se forment, nous avons opéré sur des gaz recueillis dans une éprouvette close, en y mesurant la pression maximum.

L'analyse volumétrique des produits gazeux a été complétée par la mesure absolue du volume occupé, à la température de 0 degrés, et sous la pression normale, par les gaz d'un poids déterminé d'explosif.

Voici les principaux résultats obtenus:

Suit le détail des expériences sur chaque corps.

En résumé, nous concluons de ces résultats la composition qualitative et quantitative des gaz fournis par chaque explosif dans les conditions normales de son emploi. Le

---

(1) La composition pondérale du coton-poudre, déduite de l'analyse organique et vérifiée par l'analyse élémentaire des produits de la décomposition, nous a conduits à considérer les produits de la fabrication courante de l'usine française du Moulin-Blanc comme un mélange de 3éq. de cellulose trinitrée et 1éq. de cellulose binitrée:

$$3\left[C^{12}H^{7}(AzO^{4})^{3}O^{10}\right] + C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{10},$$

correspondant à la formule brute:

$$C^{48}H^{29}Az^{11}O^{84}.$$

(2) Cette poudre est, au dosage : salpêtre, 62 ; soufre, 20 ; charbon, 18.

tableau suivant fait connaître (en litres) le volume de chacun des gaz par kilogramme de la substance dans ces conditions.

| Désignation de la substance. | CO. | $CO^2$. | H. | Az. | O. | $C^2H^4$. | HS. | Volume total. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Coton-poudre pur | 234 | 234 | 166 | 107 | » | » | » | 741 litres. |
| Coton-poudre au nitrate de potasse | » | 171 | » | 109 | 45 | » | » | 325 — |
| Coton-poudre au nitrate d'ammon | » | 184 | » | 211 | 6 | » | » | 401 — |
| Nitroglycérine | » | 295 | » | 147 | 25 | » | » | 467 — |
| Poudre de mine ordinaire | 64 | 150 | 4 | 65 | » | 4 | 17 | 304 — |

M^me^ Labadie de Lalande, dans une Communication relative au phylloxera, rappelle le procédé dont M. Garros fait usage pour traiter la vigne, et qui consiste dans l'emploi du mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Chaux vive | 1 mètre cube. |
| Sel marin | 150 kilogrammes. |
| Sulfate de cuivre | 8 — |

Le tout est broyé et mélangé à l'aide d'une machine spéciale.

Après avoir indiqué les résultats auxquels M. Garros affirme être arrivé, l'auteur de la Communication ajoute : « Je n'ai pas eu pour mon compte un résultat aussi concluant ; cependant mes vignes se maintiennent, tandis que celles de mes voisins, attaquées en même temps, paraissent beaucoup plus malades ».

M. Bresse et M. Haton prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats pour la section de mécanique.

— Paraboloïdes cométaires. Note de M. P.-E. Chase.

— Sur les équations linéaires simultanées et sur une classe de courbes gauches. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur la formule de quadrature de Gauss. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Hermite.

— Théorème sur les équations cubique et biquadratique. Note de M. Desboves.

— Équation générale donnant la relation qui existe pour tous les liquides entre leur température et la tension maximum de leurs vapeurs à cette température. Note de M. R. Pictet.

— Résumé des lois qui régissent la matière à l'état sphéroïdal. Note de M. P.-H. Boutigny.

— Dissociation de l'hydrate de butylchloral. Note de MM. R. Engel et Moitessier, présentée par M. Wurtz.

« Une densité de vapeur de l'hydrate de butylchloral, prise par la méthode d'Hoffman dans un courant rapide de vapeur d'essence de térébenthine (rectifiée ; ébullition, 160 degrés), a donné par rapport à l'air le chiffre 3.328.

Densité théorique pour 2 volumes = 6.7. La densité trouvée correspond donc à 4 volumes de vapeur. Par le refroidissement de l'appareil, l'hydrate de butylchloral s'est reformé : il n'y avait donc pas eu décomposition.

La dissociation de ce composé est, d'autre part, rendue évidente par les faits suivants :

*a.* L'hydrate de butychloral n'a pas de point d'ébullition. Il commence à passer à la distillation à 100 degrés. Le thermomètre s'élève rapidement et reste stationnaire à 165 degrés, point d'ébullition du butylchloral anhydre. Le liquide qui distille alors ne se solidifie plus par le refroidissement : c'est du butylchloral anhydre.

*b.* A 100 degrés déjà, la tension de vapeur de l'hydrate de butylchloral est supérieure à la pression atmosphérique : environ $0^m.860$.

*c.* On sépare facilement l'eau du butylchloral anhydre en distillant l'hydrate avec du chloroforme.

*d.* La dissociation a lieu même lorsque le corps affecte l'état liquide. Lorsqu'on chauffe l'hydrate de butylchloral au-dessus de son point de fusion, on voit, en effet, le liquide se

troubler, puis même se séparer en deux couches : une inférieure, qui est une solution aqueuse saturée d'hydrate de butylchloral ; une supérieure, formée par du butylchloral anhydre.

*e*. Enfin, l'hydrate de butylchloral n'est plus volatil en présence de la vapeur d'un des produits de sa décomposition à une tension supérieure à la tension de dissociation du composé à la même température.

— Sur le dosage de la glycérine dans les vins. Note de M. Raynaud, présentée par M. Wurtz. — Depuis que M. Pasteur a montré parmi les produits de fermentation alcoolique la présence constante de la glycérine et de l'acide succinique, on sait que ces deux substances se trouvent dans le vin.

Les chimistes qui font l'analyse du vin, au point de vue de l'adultération qu'il a pu subir, sont donc amenés à doser dans ce liquide, non-seulement l'alcool, mais encore la glycérine et l'acide succinique, qu'il renferme ; en effet, la détermination du rapport entre ces trois principes permet seule à l'expert de découvrir s'il y a eu addition d'alcool pur au vin.

M. Pasteur a indiqué la marche à suivre pour opérer ce double dosage ; d'autres procédés, ayant le même but, ont été depuis recommandés.

J'ai mis les divers procédés en pratique dans les recherches de falsifications des vins, au laboratoire municipal de la Préfecture de police.

J'ai observé que le dosage de la glycérine se fait exactement sans difficulté quand on opère sur les vins purs, tandis que ce même dosage donne des résultats erronés lorsqu'on l'effectue sur les vins qui ont été plâtrés et qui renferment toujours du sulfate de potassium.

Dans ce dernier cas, j'ai toujours obtenu une séparation incomplète, et la glycérine pesée renfermait constamment du carbonate de potassium et des matières extractives.

Dix analyses de vins plâtrés ont ainsi donné les chiffrés suivants, pour 1 litre :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Glycérine impure renfermant | 6gr.0 | à | 10 | grammes. |
| Glycérine | 3gr.5 | | 5 | — |
| Carbonate de potassium | 0gr.5 | | 1 | — |
| Matières extractives | 2gr.0 | | 4 | — |

Les résultats ont toujours été d'autant plus défectueux que le vin soumis à l'analyse renfermait plus de sels potassiques.

J'ai cherché la cause de ces faits ; je crois la trouver dans la propriété que la glycérine possède de dissoudre notablement les sels potassiques et un grand nombre d'autres substances.

L'expérience m'a montré que ce pouvoir dissolvant subsiste encore dans une liqueur éthéro-alcoolique et j'ai observé de plus, tout particulièrement, qu'une solution éthéro-alcoolique de glycérine peut dissoudre en même temps du carbonate de potassium et des matières extractives.

J'explique ainsi comment l'extrait d'un vin pur ne renfermant pas plus de 2 à 3 grammes de tartre par litre, soit de 0.4 à 0.6 de potassium à l'état de carbonate ou d'hydrate, abandonne la glycérine presque pure, par le traitement avec l'alcool éthéré, tandis que, par le même traitement, un vin plâtré qui contient de 4 à 5 grammes de sulfate de potassium, soit de 1gr.8 à 2gr.25 de potassium, et dont l'extrait devient très-alcalin, cède à l'alcool éthéré, avec la glycérine, une notable quantité de carbonate potassique et une proportion correspondante de matière extractive.

De fait, au milieu d'un mélange d'alcool et d'éther, la glycérine dissout ainsi d'autant plus de matières extractives qu'elle tient d'abord en solution plus de carbonate de potassium. Cette observation m'a conduit à modifier la pratique suivie quand il faut doser la glycérine dans un vin plâtré et, dans ce cas, voici comment j'opère :

Le vin réduit par évaporation au cinquième de son volume est additionné d'acide hydrofluosilicique, puis d'alcool ; les métaux alcalins sont ainsi précipités, et l'on peut recueillir les fluosilicates si l'on veut doser le potassium et le sodium. On ajoute ensuite

de l'hydrate de baryte en léger excès, puis on évapore le tout dans le vide sur une certaine quantité de sable quartzeux destiné à diviser la masse extractive. On épuise par un mélange d'alcool et d'éther absolument purs, on évapore lentement la solution et l'on abandonne le résidu dans le vide sec, pendant vingt-quatre heures, au-dessus de l'anhydride phosphorique.

La glycérine ainsi obtenue est à très-peu près pure; par incinération, elle ne laisse que quelques milligrammes de cendres.

Pour vérifier la pureté de la substance que j'obtiens, je me base sur ce que la glycérine distille sans altération dans le vide à la température de 180 degrés, tandis que les matières. étrangères qu'elle peut renfermer ne subissent pas de décomposition à cette même température, et je fais la distillation dans le vide à l'aide d'un appareil très-simple.

Un tube de verre est disposé horizontalement dans un bain de paraffine; on glisse jusqu'au milieu de ce tube une petite nacelle tarée renfermant la glycérine impure; on ferme une extrémité du tube, on met l'autre extrémité en communication avec une machine à faire le vide.

La température du bain est élevée progressivement jusqu'à 180 degrés et maintenue à ce point, puis le vide se fait dans le tube.

Toute la glycérine se volatilise peu à peu; elle se condense en grande partie à l'extrémité froide du tube; après quelque temps, il ne reste plus dans la nacelle que les matières étrangères fixes. On rend l'air, on retire la nacelle et l'on en prend le poids.

Comme contrôle, on reporte cette dernière dans le tube et l'on expose de nouveau dans le vide, à la température de 180 degrés, le résidu pesé. Une heure après, on pèse de nouveau : on n'observe pas généralement de perte sensible. Le poids du résidu fixe, s'il y en a, peut être retranché du poids initial de la glycérine, et cette dernière est ainsi dosée par différence.

La glycérine dosée dans les vins plâtrés et soumise à cette épreuve ne m'a jamais donné un dixième de son poids de matière fixe, lorsque j'ai séparé préalablement le potassium à l'état de fluosilicate.

Cette méthode par volatilisation de la glycérine peut être appliquée à un dosage rapide en opérant directement : l'extrait de 10 centilitres de vin est neutralisé par une liqueur alcaline, puis desséché dans le vide à la température ordinaire. L'extrait neutre est pesé, exposé dans le vide à la température de 180 degrés et pesé de nouveau : la perte de poids représente la glycérine.

Des essais sont entrepris au laboratoire municipal, sur les échantillons de vin qu'on y soumet journellement à l'analyse, à l'effet d'établir une table de correction appliquable à ce dosage par différence. »

— Sur la légumine; par M. A. Bleunard.

— Sur la gélose. Note de M. Porumbaru. L'auteur étudie ce corps au point de vue de sa composition. Ses résultats diffèrent en plusieurs points de ceux obtenus par M. Morin.

— Variations de la température avec l'altitude pour les grands froids de décembre 1879 dans le bassin de la Seine. Note de M. G. Lemoine, présentée par M. Lalanne.

— Sur la variabilité des mamelles chez les ovidés des basses Cévennes. Note de M. V. Tayon.

— Sur la structure de quelques coralliaires. Note de M. C. Merejkowsky, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur les analogies qui semblent exister entre le chloléra des poules et le *nélavan*, ou maladie du sommeil. Note de M. Déclat. — « En présentant à l'Académie une Note de M. Talmy sur le nélavan, M. Pasteur a eu la bonté de rappeler deux observations de cette maladie publiées dans la *Médecine des ferments*. Je crois utile d'insister en quelques mots sur l'intérêt que me paraissent avoir les deux guérisons rappelées par l'illustre académicien.

La Note de M. Talmy, ainsi que toutes celles qu'il cite et qui ont été publiées depuis 1819, constate ce triste fait que la maladie du sommeil se termine constamment par la mort. Dans les cas publiés dans la *Médecine des ferments*, deux malades ont été guéris à la

suite d'un traitement par la médication phéniquée. Ces deux faits semblent confirmer l'opinion que le nélavan est dû à un ferment morbide; du reste, les découvertes de M. Pasteur sur le charbon, sur la septicémie et sur le choléra des poules donnent à cette opinion un caractère presque scientifique.

Le P. Bosch, procureur de la mission française de Nyazobil, au Sénégal, a observé avec soin cette maladie incurable; voici un résumé des symptômes qu'il a décrits : *douleur aiguë* au cœur et dans la poitrine, raideur dans les membres, bruissements dans les oreilles aboutissant à la surdité; douleur à la tête, à la nuque et dans l'épine dorsale ayant pour conséquence l'idiotisme, démangeaisons à la pointe des pieds, éruption aux amygdales, sommeil lourd, pénible et plein de rêves terribles, frayeur et surexcitations inconscientes; la peau se recouvre d'une poussière grisâtre; chez tous le sang est altéré, les dents se détachent, tous ont de fréquentes diarrhées, peu abondantes à la fin, mais presque de sang pur; l'urine prend une couleur vert foncé, les yeux sont verdâtres; quand une femme en est atteinte pendant sa grossesse, l'enfant meurt dans son sein et avec lui la mère; si elle en est atteinte pendant qu'elle allaite son enfant, son lait prend la couleur d'une huile claire; les hommes perdent la faculté d'être pères. Les malades conservent un assez bon appétit; ils ont une très-grande soif, ils sont tantôt furieux, tantôt gais, quand ils ne dorment pas.

Le mal peut durer dix-huit mois et même deux ans, mais toujours la mort s'ensuit : nul remède ici pour le guérir. Les noirs attribuent ce mal à un poison que l'on peut recueillir dans la salive des moribonds et communiquer au moyen du lait ou du beurre aux personnes dont on veut se défaire.

Ce missionnaire, ayant bien voulu suivre mes indications, m'écrivit à la date du 19 août 1876 : « Il y a quinze jours, j'ai rencontré un jeune homme de vingt-cinq à trente ans fortement pris du nélavan; je lui ai fait dix injections de 100 gouttes de votre solution d'acide phénique : il s'en trouve bien, les malaises ont disparu en partie. » Et plus tard : « J'ai visité le malade dont je vous ai parlé. Je lui ai pratiqué quatre nouvelles injections : il va si bien que je pense que bientôt il sera guéri. » Enfin, le 6 décembre 1876, M. Bosch m'annonce la guérison complète et l'amélioration d'un nouveau cas : il s'agissait d'un malade de trente-cinq ans tellement malade qu'il dut le faire transporter à la mission en pirogue. « Il se traînait dans les rues de Joal, dormant continuellement; il était couvert de plaies fortement gonflées, il ne pouvait plus ni marcher ni se tenir debout : je désespérai en le voyant; je n'osais employer l'acide phénique tant le malade était misérable, mais je réfléchis que si l'acide phénique ne faisait pas de bien, il ne pourrait lui nuire. Je commençai par sept injections de 100 gouttes; au bout de dix jours, le malade allant mieux, je réduisis les injections à deux par jour. » J'appris plus tard qu'il était guéri et que d'autres étaient en traitement. Dernièrement, M. Bosch m'a confirmé, dans une conversation relative à la fièvre jaune, ces deux faits et plusieurs autres, notamment la guérison d'un enfant de douze ans, et il m'a appris que le nélavan s'accompagne de petits engorgements ganglionnaires du cou, et que les nègres pratiquent l'ablation de ces ganglions, mais il n'a jamais eu l'occasion de constater par lui-même que ces opérations ait été suivies de guérison.

La médication phéniquée semble donc être, quant à présent, la seule dans laquelle on puisse espérer trouver un secours utile. Il y aurait de nombreuses remarques à faire sur la communication de M. Talmy; pour ne pas allonger cette Note, je me réserve de les publier ailleurs et de les mettre sous les yeux de l'Académie. »

A quatre heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à cinq heures.

**Séance du 10 mai.** — Sur des transcendantes qui jouent un rôle fondamental dans la théorie des perturbations planétaires (2e année); par M. F. Tisserand.

— Sur une proposition de la théorie des fonctions elliptiques. Note de M. Hermite.

— Sur une pluie de poussière observée, du 21 au 25 avril 1880, dans les départements des Basses-Alpes, de l'Isère et de l'Ain. Note de M. Daubrée. — « D'après une communica-

tion qu'a bien voulu me faire M. Arnaud, notaire à Barcelonnette (Basses-Alpes), il a commencé à tomber le 21 avril, dans la vallée de Barcelonnette, une vraie pluie de poussière, qui a donné à la neige une nuance roussâtre bien prononcée. Le dimanche 25, le phénomène s'est accentué. Des nuages lourds, opaques, ressemblant à un grand brouillard jaunâtre, ont traversé la vallée tout le jour, y répandant, avec un peu d'eau, une poussière très-visible. Au bout d'un quart d'heure, elle marquait déjà sur les vêtements des promeneurs.

En examinant les hautes montagnes qui avoisinent la ville, M. Arnaud remarqua que la neige était devenue rougeâtre jusqu'à l'altitude de 2800 à 3000 mètres, au-dessus de laquelle elle était restée blanche.

Le lendemain, un homme muni de bidons et d'une truelle partit pour recueillir la matière rouge. Il en rapporta en ville qui provenait de l'altitude de 2000 mètres. Vue de près, la neige du 25 avril était rougeâtre, et son eau de fusion avait la même couleur. Cette dernière, passée sur des filtres, a abandonné une substance que M. Arnaud m'a transmise pour l'examiner.

On doit se féliciter d'autant plus de cet empressement qu'une nouvelle couche de neige, qui tomba le 27, fit disparaître le phénomène.

Il est à regretter que la poussière ne nous ait pas été envoyée avec son eau de neige; car on aurait pu reconnaître, non-seulement les corps organiques dont elle était réellement mélangée, mais aussi la nature des sels solubles que cette eau pouvait renfermer.

Aucune parcelle n'est attirable au barreau aimanté, ce qui montre qu'il n'y a ni fer natif, ni oxyde magnétique.

La poussière dont il s'agit n'est donc pas d'origine cosmique.

Elle est de nature terrestre et a dû être apportée, par des courants aériens, de régions plus ou moins distantes. Elle ne peut être assimilée aux cendres volcaniques que les vents transportent souvent au loin, comme on l'a vu pour la poussière tombée sur la Norvège et la Suède, en mars 1875, et qu'on a reconnue provenir d'Islande, avant qu'on apprît qu'une violente éruption volcanique avait eu lieu à cette extrémité de l'Europe. Par sa composition, cette poussière s'éloigne également du sable du Sahara, riche en grains quartzeux, qui est souvent aussi entraîné au loin.

— Sur la forme cristalline du magnésium; par M. Descloizeaux. — « Notre illustre confrère M. Dumas a bien voulu me confier les beaux cristaux de magnésium qu'il a présentés à l'Académie dans la dernière séance et sur la production desquels il a communiqué des détails très-intéressants.

Ces cristaux, obtenus par sublimation, ont la couleur blanche et le vif éclat de l'argent. Leurs faces sont souvent courbes et leurs arêtes émoussées; mais les plus nets permettent de reconnaître que leur forme habituelle est celle d'un prisme hexagonal régulier, terminé par une base un peu moins éclatante que les faces latérales. Les individus, quelquefois isolés, sont le plus habituellement imbriqués les uns sur les autres, de manière à former des groupements qui rappellent certains modèles des décroissements de Haüy et qui, effilés à un bout, se terminent à l'autre bout par un ou deux angles solides du prisme hexagonal basé. Les arêtes de la base sont parfois remplacées par une troncature annulaire, dont la combinaison avec les faces du prisme rappelle tout à fait celle des cristaux de tellure. En admettant que trois plans alternes de cette troncature appartiennent au rhomboèdre primitif $p$ et les trois autres à son inverse $e^{1}/_{2}$, on trouve que l'angle culminant du rhomboèdre primitif auquel peuvent être rapportées les formes hexagonales du magnésium, est de 80°.3′30″.

Les cristaux de magnésium obtenus par M. Dumas sont très-malléables et sectiles. Je n'ai pu y observer aucun clivage. »

— Sur une cicadelle (*hysteropterum apterum*) qui attaque les vignes dans le département de la Gironde; par M. E. Blanchard. — « Cet hémiptère, souvent recueilli dans le midi de l'Europe et en Algérie, n'avait donné lieu jusqu'à présent à aucune observation. Pour commencer l'histoire de l'espèce, il faudrait examiner de quelle façon les femelles construisent les nids. La matière granuleuse qui enveloppe les œufs est, selon toute probabi-

lité, une sécrétion. Malgré l'apparence, on n'imagine point qu'une cicadelle, un insecte suceur, récolte de la terre.

La grande multiplication des individus, dont le nombre des nids entassés sur les sarments et sur les échalas donne une idée, la longue durée de l'espèce, dont la vie s'étend des premiers jours du printemps à la fin de l'été, peuvent assurément mettre la vigne en très-fâcheuse condition. Seulement, dans la circonstance actuelle, il dépend tout à fait des viticulteurs de s'épargner un nouveau fléau.

Il y a quelques annés, j'insistais sur l'utilité de couvrir d'un enduit les ceps et les échalas, en vue de la destruction de l'œuf d'hiver du phylloxera. D'autre part, j'ai saisi toutes les occasions pour montrer l'efficacité d'un échaudage des vignes, soit à l'eau bouillante, soit à la vapeur. Il est acquis, en effet, qu'un pareil traitement, mis en pratique pour la destruction de la pyrale, n'a point d'effet fâcheux pour la vigne. Par ce procédé, on fait périr tous les insectes qui passent l'hiver à l'état d'œufs, de larves ou de nymphes. En ce qui concerne la cicadelle, on est très-assuré, par un échaudage en hiver, d'atteindre tous les œufs et d'amener sans beaucoup d'effort la disparition presque complète de l'insecte nuisible. »

— Sur la loi de réciprocité dans la théorie des nombres. Note de M. Sylvester.

— Sur le nouveau siphon établi sur le canal Saint-Martin et sur les travaux d'assainissement du quartier de Bercy. Note de M. Maurice Levy.

— Sur les fonctions linéaires. Note de M. A. E. Pellet.

— Recherches expérimentales sur la décomposition de quelques explosifs ; analyse des produits. Note de MM. Sarrau et Vieille, présentée par M. Berthelot. — Nous avons fait connaître, dans une précédente communication, les résultats de nos expériences sur la nature et la composition des gaz fournis, en vase clos sous des pressions élevées, par la décomposition du coton-poudre pur ou du nitrate et de la nitroglycérine. Nous allons exposer les résultats, fort différents, que nous avons constatés en étudiant la décomposition des mêmes explosifs sous une pression voisine de la pression atmosphérique. « Comme dans nos recherches précédentes, nous avons complété l'analyse volumétrique des gaz par la mesure absolue du volume occupé, à la température de 0° et sous la pression normale, par les gaz d'un poids déterminé de la substance. Le tableau suivant fait connaître (en litres) le volume de chacun des gaz par kilogramme de l'explosif :

| Désignation de la substance. | $AzO^2$. | CO. | $CO^2$. | H. | Az. | $C^2H^4$. | Volume total. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Coton-poudre pur | 139 | 237 | 104 | 45 | 33 | 7 | 565 litres. |
| Coton-poudre au nitrate de potasse (1) | 71 | 58 | 57 | 3 | 7 | » | 196 — |
| Coton-poudre au nitrate d'ammoniaque (2) | 122 | 65 | 103 | 12 | 112 | » | 414 — |
| Nitroglycérine | 218 | 162 | 58 | 7 | 6 | 1 | 452 — |

« On voit que, dans ce mode de décomposition, tous les explosifs dégagent du bioxyde d'azote (3) et de l'oxyde de carbone. Il importe donc, dans les travaux de galerie, d'éviter les ratés de détonation, en apportant le plus grand soin au choix de l'amorce et aux conditions de l'amorçage. »

— Sur la détermination d'intégrales algébriques de différentielles algébriques. Note de M. Zeuthem.

— Sur les équations linéaires simultanées et sur une classe de courbes gauches. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur une classe de fonctions de deux variables indépendantes. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

---

(1) Parties égales de coton-poudre et de nitrate de potasse.

(2) 40 parties de coton-poudre et 60 parties de nitrate d'ammoniaque.

(3) La production du bioxyde d'azote, lors de la décomposition du coton-poudre dans le vide, a été signalée par plusieurs expérimentateurs (Necker et Schmidt, Teschenbacher et Ponet, Karolyi). La multiplicité des réactions possibles, dégageant dans certains cas des vapeurs nitreuses, a été également remarquée par M. Jungfleisch.

— Sur la théorie des phénomènes d'interférence où intervient la polarisation rotatoire; par M. Gouy.

— Sur les lignes équipotentielles d'un plan formé de deux moitiés, inégalement conductrices. Note de M. A. Guéthard.

— Sur les actions mutuelles d'aiguilles aimantées plongées dans des liquides. Note de M. Obalski.

— Analyse par la méthode graphique des mouvements provoqués par les excitations du cerveau. Note de MM. Francois Franck et Pitres, présentée par M. Marey.

— Sur les analogies et les différences qui existent entre la maladie du sommeil et le nélavan. Note de M. Ad. Nicolas. — « Le *nélavan* a toutes les allures d'une maladie parasitaire, mais les symptômes qui lui sont assignés sous la forme épidémique qu'il revêt sur le littoral nord de l'Afrique occidentale le distinguent, d'une manière essentielle, de la maladie du sommeil ou *somnose*, que j'ai décrite d'après les cas observés au Gabon, au Congo et aux Antilles sur les noirs importés.

— Sur une pluie de boue tombée à Autun. Note de M. F. de Jussieu, présentée par M. Th. du Moncel. Pluie de poussière et d'eau réunies est la pluie de boue dont parle l'auteur.

M. de Lesseps présente à l'Académie des échantillons de minerai d'argent de Californie et s'exprime en ces termes :

« M. Mackay, que l'on appelle en Californie le *roi des mines*, m'a donné des échantillons de minerai que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie et qui pourront faire partie de la collection de notre École des mines.

Les mines d'argent que dirige M. Mackay à Virginia City sont des plus importantes. Les galeries sont actuellement creusées jusqu'à environ 1000 mètres, et l'intention de M. Mackay est de pousser à une plus grande profondeur. On sait que la limite la plus grande atteinte en Europe dans les mines de Bohême dépasse à peine 1000 mètres.

Dans les mines de M. Mackay, il y a plusieurs étage de galeries. On y descend au moyen de moteurs hydrauliques, et à chaque étage circulent des chemins de fer pour le service des galeries.

On se sert de l'air comprimé pour envoyer de l'air bien oxygéné dans les parties profondes qui n'en sont pas suffisamment pourvues et pour produire une ventilation constante. »

A quatre heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret et se sépare ensuite à quatre heures trois quarts.

---

# SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

**Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.**

Séance du 14 avril 1880. — M. le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. le docteur Reimann au sujet de la teinture de la silice dont il a été plusieurs fois question. M. Reimann, contrairement aux faits avancés dans la Note de M. Gustave Engel sur ce sujet, confirme les conclusions du Mémoire qu'il a publié en 1871, et les échantillons qu'il envoie à l'appui de ses expériences tendent à prouver que la silice précipitée se teint plus facilement et d'une façon aussi solide que les tubes d'infusoires, et que la capillarité ne joue aucun rôle dans cette teinture. La lettre de M. Reimann, ainsi que les échantillons qui l'accompagnent, seront envoyés à M. Gustave Engel.

Un pli cacheté de la maison Scheurer-Rott, de Thann, ouvert à la dernière séance de la Société, daté de janvier 1869, relate un perfectionnement dans la fabrication des rouges vapeur à l'extrait de garance, consistant dans l'emploi d'une préparation grasse. Ces messieurs impriment leurs rouges sur tissus préparés en bain blanc (huile émulsionnée dans un alcali, carbonate de soude et additionnée dans certains cas d'hypochlorite de soude).

Les nuances obtenues sont beaucoup plus vives et plus nourries que sur tissu blanc. — Ce pli sera déposé aux archives.

M. Schæffer communique des lettres de différents chimistes, entres autres de MM. Ernest Schlumberger, Emile Schultz, du Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen, qui témoignent de l'accueil sympathique qu'a rencontré la distinction votée à M. Camille Kœchlin par la Société industrielle, et qui remercient le Comité de cette initiative à laquelle ils s'associent.

M. Prud'homme lit un Mémoire de M. Schmid (ex-préparateur de l'École de chimie de Mulhouse) sur la formation directe sur tissus du sulfure de cadmium. La méthode par les hyposulfites était connue depuis longtemps, mais offrait certains inconvénients qui sont évités par le nouveau procédé de M. Schmid, consistant à imprimer un mélange d'acide arsénieux, de soufre, d'acétate de soude et d'azotate de cadmium. On obtient de cette façon, par un vaporisage de une à deux heures, un très-beau jaune, et en forçant la dose d'acétate de soude, un orange vif.

M. Eugène Jacquet est nommé rapporteur.

Le Comité décide de demander à la Société la nomination de M. Nœlting, professeur au laboratoire, comme membre honoraire et en même temps membre du Comité de chimie.

---

Séance du 12 mai 1880. — La séance est ouverte à six heures dix minutes. — Présents : MM. A. Scheurer, Eugène Dollfus, Durand, Ehrmann, Gustave Engel, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Oscar Kœchlin, Meunier, Nœlting, G. Steinbach, Witz, Jeanmaire; total : treize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le Secrétaire souhaite la bienvenue à M. Nœlting au nom du Comité, qui est heureux de compter parmi ses membres un professeur aussi distingué. M. Nœlting, répondant à M. Scheurer, remercie le Comité de l'accueil qui lui est fait.

M. le Secrétaire donne communication de différents plis cachetés ouverts à la dernière séance de la Société :

1° Un pli cacheté de la maison Hofer-Grosjean, déposé en janvier 1867, ayant pour objet un perfectionnement dans la préparation des dissolutions de caséine. Les dissolutions de caséine à la chaux s'épaississent, en effet, au bout de quelques heures et deviennent impropres à la fixation des couleurs. Avec la nouvelle recette, qui consiste à employer une proportion plus considérable de chaux (parties égales de chaux et de caséine), les couleurs se conservent deux à trois jours;

2° Un pli cacheté de la maison Poirrier, du 25 mai 1867. Réaction de l'aldéhyde sur les violets de méthyl et d'éméthylaniline. On obtient de cette façon des bleus aussi solides que les bleus de rosaniline phénylés;

3° Pli déposé le 29 mars 1867 par M. Schaller, professeur à Bischwiller. Méthode pour débarrasser les laines des matières étrangères qui y restent mécaniquement incorporées ;

4° Un Mémoire en allemand, déposé par M. Lenchs en 1867, sur les cuves d'indigo, est remis à M. Nœlting, qui veut bien se charger de le parcourir et d'en faire la traduction s'il y a lieu;

5° Pli déposé par M. Martin Ziegler le 9 novembre 1866. Perfectionnement dans la teinture des rouges et des roses en fleur de garance, par addition d'acide arsénique ou d'acide borique dans les bains de teinture.

M. le Secrétaire communique une lettre de MM. Deschamps, remise par M. Doll, contenant des détails généraux sur la fabrication des outremers. Cette lettre accompagnait une série d'échantillons d'outremers envoyés par ces messieurs au laboratoire de chimie. Elle est remise à M. Nœlting et des remerciements sont votés à MM. Deschamps.

M. Scheurer lit une partie des lettres adressées par différents chimistes à l'occasion du

cinquantième anniversaire de la carrière industrielle de M. Camille Kœchlin. Elles seront déposées aux archives.

M. Camille Kœchlin propose l'échange du Bulletin contre le journal américain le *Textile Colorist*. La demande en sera faite. Il entretient ensuite le Comité sur la solubilité de l'aniline dans l'eau de savon et sur la manière de fixer le bleu méthylène dans les couleurs concentrées. Il annonce, en outre, qu'il fera un extrait d'un rapport de différents experts sur la question du noir d'aniline, présenté au Tribunal de Lille à propos d'un procès intenté par M. Grawitz à des industriels de cette ville.

M. Gustave Engel présente un Mémoire dans lequel il combat les assertions de M. Reimann sur la teinture de la silice gélatineuse. Ce travail sera publié dans les Bulletins et une copie en sera envoyée à M. Reimann.

La séance est levée à sept heures un quart.

# TOXICOLOGIE

Une mesure, depuis longtemps réclamée par l'opinion publique de tous les États civilisés, vient d'être prise, pour la plus grande gloire de l'Italie, par le ministre de grâce et justice de ce royaume.

Plusieurs procès, qui eurent un retentissement considérable en Italie, et pendant lesquels les controverses médicales et les conclusions opposées des experts portèrent à son comble la passion que le public a toujours eue pour les affaires d'empoisonnement, se terminèrent par des acquittements.

Le ministre, justement ému des opinions divergentes qu'émettent des hommes de science, impartiaux, appréciant une même série de faits, et troublé à la pensée que l'honneur, la vie d'un homme, peuvent dépendre d'une opinion scientifique, vient de soumettre à la sanction royale un décret instituant une Commission pour exécuter les études et expériences relatives aux éléments de preuves dans les crimes d'empoisonnement.

Ce décret fut provoqué principalement par les débats de deux procès : le premier, à Rome, en 1878.

Un pharmacien était accusé d'avoir empoisonné un moine avec de la conicine. La défense, s'inspirant des travaux de M. Selmi, sur les alcaloïdes cadavériques (1), mit en doute les conclusions de la première expertise et réclama un second examen. Les nouveaux experts (opérant sur les viscères restant) ne trouvèrent rien. L'accusé fut absous.

Dans l'autre procès, une dame était accusée d'avoir, de complicité avec son amant, empoisonné son mari.

Les experts crurent avoir reconnu la présence de la strychnine dans les viscères, s'appuyant sur la réaction de $H^2SO^4$ avec le bichromate de potasse. Ils n'obtinrent pas l'alcaloïde cristallisé ; les expériences physiologiques et d'autres réactions observées n'étaient pas propres à la strychnine. M. Selmi, l'éminent toxicologue, invité par la défense, intervint. Il déclara que la présence de la strychnine dans les viscères, tout en étant possible, n'était pas démontrée, et que les réactions observées pouvaient appartenir à une ptomaine. Les accusés furent mis en liberté.

Nous extrayons ce qui suit du Rapport présenté par le ministre :

« Un des plus ardus problèmes desquels la justice pénale réclame à la science une prompte et juste solution, est celui qui a rapport aux éléments de preuve dans les crimes d'empoisonnement.

La toxicologie se trouve actuellement dans un état déplorable de confusion relativement aux poisons cadavériques.

Les ptomaines qui se produisent spontanément dans les cadavres de l'homme et des

(1) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 499.

animaux ont une si grande ressemblance avec les alcaloides végétaux, qu'il peut en résulter l'impunité d'un assassin; les petites quantités d'alcaloïdes suffisantes pour donner la mort pouvant trop facilement être confondues avec les principes vénéneux qui se développent normalement dans les cadavres.

Beaucoup et trop récents furent les cas où, aux insistantes demandes de la justice pénale, la science ne répondit qu'en opposant son incertitude et ses doutes, et la justice, impuissante, dût plier la tête sans demander aucune réparation.

Il ne manque, certes, ni à l'étranger, ni en Italie, de savants s'appliquant à l'étude de cette grave question; mais, malgré leurs efforts, le résultat est encore éloigné.

Il importe qu'une longue série d'expériences soient exécutées suivant un plan raisonné, avec un système d'investigation bien défini; que les faits observés soient soumis à une critique sévère et éclairée, et que, d'une riche et abondante réunion d'éléments, on déduise une loi, une marche à suivre, pour l'expert et pour le juge.

De semblables recherches, pour être fructueuses, ne peuvent être entreprises par l'initiative privée. Il appartient au gouvernement de donner aide et protection aux opérations de la science, en confiant à une Commission, composée d'hommes compétents, la mission de procéder aux études et expériences relatives à la solution de ce grave problème.

Le décret est ainsi formulé :

« Il est institué une Commission chargée de faire les études nécessaires pour déterminer les preuves auxquelles on peut reconnaître l'intoxication dans les crimes d'empoisonnement; et spécialement pour déterminer les caractères distinctifs entre les alcaloïdes végétaux et les principes toxiques qui se développent normalement dans les cadavres. »

La Commission est composée de MM :

1° Lazzaretti (Giuseppe), professeur de médecine légale à l'Université de Padoue;

2° Moriggia (Aliprando), professeur de physiologie expérimentale à l'Université de Rome;

3° Mosso (Angelo), professeur de matière médicale expérimentale à l'Université de Turin;

4° Paterno (Emanuele), professeur de chimie à l'Université de Palerme;

5° Selmi (Francesco), professeur de chimie, directeur de l'École de pharmacie de Bologne;

6° Toscani (David), professeur de médecine légale à l'Université de Rome.

Nous adressons nos sincères félicitations à M. le ministre, en souhaitant que l'exemple donné par l'Italie soit suivi par toutes les puissances européennes.

Nous félicitons aussi sincèrement M. Selmi, le savant professeur de Bologne, dont les beaux travaux sur les alcaloïdes cadavériques ont été la cause déterminante de cet important décret.

---

## VARIÉTÉS

### **Nature de certains produits cristallisés, obtenus accessoirement dans le traitement industriel des pétroles de Pensylvanie.**

Par MM. L. Prunier et R. David, présentée par M. Chatin.

*Première Note.*

1. A Philadelphie, en 1876, on pouvait voir à l'Exposition universelle un corps solide, cristallisé, d'un vert magnifique, exposé sous la rubrique *new product*, au milieu de la série complète des pétroles américains. L'un de nous parvint à se mettre en rapport avec l'exposant, et aussi avec le docteur Herbert Tweddle, de Pittsburgh, qui avait obtenu le

corps en question et l'avait déjà réparti en composés offrant des points de fusion différents, mais tous élevés bien au-dessus des paraffines de 190 à 240 degrés environ.

Ce produit prend naissance dans la redistillation des pétroles qui ont déjà fourni l'essence (densité 0,715) et l'huile lampante (densité 0,800 environ). Il paraît contenir la matière colorante jaune verdâtre et le principe fluorescent des pétroles d'Amérique.

Par des distillations et redistillations successives, le docteur Tweddle a préparé le produit verdâtre qu'il nomme *pétrocène*, lequel, par sublimation, fournit un corps vert jaunâtre désigné sous le nom de *thallène*, puis par cristallisation fractionnée les autres produits (carbozène, carbopétrocène, etc.), distingués par leur point de fusion.

2. Tel est le produit qui a été rapporté en France pour être soumis à l'étude chimique. La quantité en est très-minime puisque les quelques kilogrammes qu'a préparés le docteur Tweddle provenaient du traitement de plus de cinquante mille barils de pétrole. Guidés par une étude antérieure faite par l'un de nous sur les produits de dissociation des pétroles légers soumis à l'action brusque de la chaleur (1), nous avions entamé déjà l'étude des composés analogues qui prennent naissance dans la redistillation industrielle des pétroles naturels.

Un accident nous avait empêchés de poursuivre en France ces études jusqu'à leur complet achèvement, lorsque le produit qui fait l'objet du présent Mémoire nous a permis de combler cette lacune.

3. Nous avons constaté tout d'abord que les produits obtenus par distillation fractionnée (pétrozène, carbozène carbopétrozène et thallène) ne sont en définitive que des mélanges. Leurs points de fusion n'ont rien de fixe, et, par l'emploi méthodique des dissolvants, ils se résolvent tous en une série de carbures complets (paraffines) ou incomplets de différents ordres.

La densité de ces corps est considérable; le pétrozène, c'est-à-dire la matière première, a pour densité 1.206 environ, et il se sépare en carbures dont les densités les plus faibles (paraffines) sont voisines de 0.990, les carbures les plus lourds atteignant 1.27 et même 1.30.

L'action du brome et de l'acide sulfurique, qui s'emparent des carbures incomplets, a permis d'évaluer la quantité de paraffines (5 à 15 pour 100).

Ces paraffines ont des points de fusion fort élevés (70 à 80 degrés et même 85 degrés centigrades), les paraffines ordinaires étant fusibles au-dessous de 65 degrés.

4. Parmi les carbures incomplets, l'emploi de l'acide picrique et de l'anthracène binitré, uni aux indications des points de fusion, d'ébullition et des solubilités, a permis de caractériser la présence de l'anthracène, du phénanthrène, du chrysène, du chrysogène, etc.

5. L'analyse organique accuse des teneurs en carbone qui varient de 88 à 96 pour 100. Le dernier résultat est seul intéressant, en ce qu'il montre jusqu'à quel point est poussée la perte d'hydrogène, puisque le carbure est plus riche en carbone que l'anthracène, le retène, le chrysène, le chrysogène, etc., c'est-à-dire les plus riches et les mieux étudiés des carbures, et même que la houille (80 à 90 pour 100), l'anthracite (94 environ), le coke, etc., etc., qui atteignent rarement 95 pour 100.

6. Par l'application méthodique de dissolvants variés (alcool, éther, benzine, toluène, chloroforme, sulfure de carbone, essence de pétrole, acide acétique, etc.), nous sommes parvenus à résoudre les composés ci-dessus en une série de corps sensiblement les mêmes, la proportion variant seule, et constituant les différents mélanges qui prennent naissance dans l'opération primitive.

Par des précipitations fractionnées et des cristallisations successives, nous avons séparé et purifié les produits de façon à pouvoir en aborder l'étude, et nous espérons pouvoir prochainement en préciser la nature et préparer les principaux dérivés.

---

(1) L. Prunier. *Bulletin de la Société chimique*, p. 109 et 147, 1873.

Toutefois, nous pouvons dire dès à présent que ces carbures intéressants comprennent les termes les plus élevés parmi les carbures aujourd'hui connus.

En effet, le *chrysogène* de M. Frizsche, le *parachrysène* de M. Rasenack, le *benzérythrène* de M. Schulz, tirent moins de 95 pour 100 de carbone.

Les points de fusion de ces corps s'élèvent, il est vrai, jusqu'à 307 degrés et même 320 degrés, tandis que nous n'avons guère observé jusqu'à présent au-delà de 300 degrés (attendu qu'à cette température le produit noircit sensiblement); mais nous avons obtenu jusqu'à 95.7 pour 100 de carbone dans des corps entièrement solubles dans le sulfure de carbone.

Or cette proportion, supérieure à celle qu'on rencontre dans les carbures décrits jusqu'à ce jour, est rarement atteinte même par les combustibles proprement dits (coke, houille, etc.), sans tenir compte, bien entendu, du résidu minéral.

7. On voit, en résumé, que, dans les produits accessoires du traitement industriel des pétroles, on retrouve les carbures dérivés de l'acétylène et de la benzine (anthracène, chrysène, etc.), découverts dans les produits de la distillation de la houille, conformément aux lois des équilibres pyrogénés formulées à cette occasion par M. Berthelot et exposées dans ses Mémoires classiques sur ce sujet important, Mémoires complétés dans ce Recueil (1) par de récentes études sur le gaz d'éclairage.

Les carbures tirés du pétrole dans des conditions toutes semblables viennent donc se ranger, avec quelques termes nouveaux sans doute, parallèlement à ceux qu'on avait extraits des huiles de houille ou dérivés par pyrogénation de la benzine.

Tel est le résultat qui ressort dès maintenant de notre travail.

---

## Sur les carbures pyrogénés du pétrole américain.

Par M. L. Prunier, présentée par M. Berthelot.

*Deuxième Note.*

L'Académie a bien voulu recevoir communication d'une Note (voir la Note précédente), présentée par M. David et moi, sur les produits ultimes de la redistillation des pétroles. Ces recherches, poursuivies depuis lors, m'ont amené à découvrir des carbures notablement plus riches en carbone que tous les composés définis actuellement connus.

Par la méthode des dissolvants, on parvient à isoler une masse grenue et cristalline, fortement nuancée de vert. Ce produit est soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme chaud, sauf un léger résidu charbonneux qui n'atteint pas, en poids, le $^1/_{30}$ de la masse.

Après évaporation du dissolvant, on trouve une masse pulvérulente d'un brun rougeâtre. Ce corps donne à l'analyse:

| | I. | II. | Calculé pour $(C^{12}H^2)^n$. |
|---|---|---|---|
| C............ | 97.09 | 97.12 | 97.29 |
| H............ | 3.3 | 3.5 | 2.71 |

Ces chiffres dénotent l'existence d'un groupe nouveau de carbures incomplets d'ordre extrêmement élevé.

Il suffit de rappeler que le benzérythrène, le parachrysène, le fluoranthène, le pyrène, etc., les plus élevés dans ce sens des carbures connus, ne dépassent pas 95 pour 100.

Toutefois, la masse en question n'est pas un produit unique. Reprise par des dissolvants appropriés (desquels il convient d'exclure les carbures d'hydrogène), on en peut extraire différents carbures cristallisés, extrêmement riches en carbone et constituant

---

(1) Berthelot. *Comptes-rendus*, t. LXXXII, p. 872 et suivantes. Voir aussi la *Synthèse chimique* du même auteur, p. 219 à 225, 1876.

une catégorie toute nouvelle, dont la composition se rapproche de celle des charbons proprement dits : noir de fumée, coke des cornues à gaz, etc.

2. Par épuisement convenable, au moyen de l'alcool contenant quelques centièmes de chloroforme, on peut en tirer le carbure suivant, défini par ses propriétés, sa composition et son équivalent.

C'est un corps blanc ou à peine jaunâtre, d'un éclat nacré très-brillant. Il se précipite de ses solutions à l'état soyeux et comme moiré.

Il est cristallisé en aiguilles extrêmement fines. Après régénération de son picrate, il fond à + 260 degrés environ. Il est très-électrique et doué d'une fluorescence bleue très-intense. Presque insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme à chaud, il se dissout dans le pétrole, la benzine ou l'acide acétique bouillant. Il est soluble, à froid, dans le sulfure de carbone.

La combustion donne :

| | I. | II. | Calculé pour $(C^{12}H^2)^n$. |
|---|---|---|---|
| C........... | 97.04 | 97.23 | 97.29 |
| H........... | 3.07 | 3.3 | 2.71 |

3. Pour préciser la valeur de $n$, on a eu recours à l'acide picrique ; mais suivant les conditions dans lesquelles on se place, on a des chiffres qui se rapportent à des quantités d'acide picrique variant comme 1, 2 ou plus, pour une même quantité de carbure.

Le premier picrate, fusible à + 185 degrés, a donné 57.01 pour 100 de carbure ; le second, fusible à + 135 degrés, en a donné 38.46, nombres qui conduisent aux formules suivantes :

| | | | Carbure. |
|---|---|---|---|
| Premier picrate, | $C^{48}H^8[C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2]$, | qui exige....... | 56.5 pour 100 |
| Deuxième picrate, | $C^{48}H^8[C^{12}H^3(AzO^4)^3O]^2$ | — ....... | 38.2 — |

le caractère extrêmement incomplet de ce corps se traduisant par une tendance prononcée à s'annexer 1 ou plusieurs molécules de composés similaires, telles que celles des autres carbures et même de la benzine.

Je reviendrai sur ce fait, qui s'accorde avec d'autres observations du même ordre et qui explique notamment pourquoi la benzine et les carbures, en général, doivent être exclus du traitement destiné à isoler les composés de cette nature.

---

## Sur les produits contenus dans les cokes de pétrole.

Note de MM. L. Prunier et E. Varenne, présentée par M. Berthelot.

*Troisième Note.*

L'un de nous a fait connaître, l'année dernière (1), l'existence d'un groupe nouveau de carbures extraits des pétroles de Pensylvanie dans la période ultime du traitement américain.

Ces résultats faisaient pressentir que le coke formant le résidu, actuellement abandonné, de l'opération devait contenir des carbures plus élevés encore. C'est ce que nous avons entrepris de vérifier en soumettant à la même méthode expérimentale les produits mis obligeamment à notre disposition par M. Deutsch, dont le nom est bien connu dans l'industrie des pétroles.

La matière que nous avons mise en traitement est fortement boursouflée, d'un noir luisant, à reflets bruns légèrement irisés. Elle est très-cassante. Sa densité est voisine de 2.0. Elle laisse à l'incinération un très-faible résidu où domine la chaux.

---

(1) L. Prunier. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII ; 1879. Voir aussi *Comptes-rendus*, t. LXXXVIII, p. 386, et deuxième note ci-dessus p. 692.

Traitée par les dissolvants, dans des conditions que nous indiquerons dans notre Mémoire, elle a fourni :

1° Un résidu insoluble de charbon proprement dit, qui retient énergiquement une certaine quantité du dissolvant ; l'analyse a donné pour ce charbon des chiffres qui vont de 97.4 à 98.0 pour 100 de carbone.

2° Une masse provenant de l'évaporation du sulfure et renfermant de 93 à 95 pour 100 de carbone.

C'est ce produit qui, épuisé aussi complétement que possible par l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable, employés à l'ébullition, a fourni une substance débarrassée de produits oxydés et demeurée soluble dans le sulfure et le chloroforme. La moyenne de plusieurs combustions concordantes nous a donné 97.7 de carbone et 2.5 pour 100 d'hydrogène.

L'expression $(C^{14}H^{2})^{n}$ exige 97,67. Cette limite avait à peine été atteinte dans le précédent Mémoire, qui ne contient que des analyses offrant un maximum de 97.6 en carbone.

3° Dans une autre série d'expériences, nous avons cherché à fractionner d'abord par distillation la masse soluble dans le sulfure de carbone.

Nous sommes partis d'un corps contenant 95.5 de carbone, 2.5 d'hydrogène et 2 d'oxygène environ. Nous opérions au bain métallique, au moyen du thermomètre de M. Berthelot, à la pression ordinaire ou dans le vide relatif que peut donner une bonne trompe d'Alvergniat.

Cette distillation est difficile à effectuer commodément dans les appareils ordinaires. Nous sommes arrivés, par un tour de main et au moyen d'un appareil que nous décrirons ailleurs, à fractionner à volonté le produit depuis 250 degrés, température à laquelle commence la distillation, jusque vers 500 degrés et même 550 degrés.

La majeure partie des composés recueillis au-dessous de 400 degrés sont solubles dans l'alcool, dans l'éther ou dans l'acide acétique. Ces produits sont tous fortement fluorescents et contiennent de l'oxygène.

Pour une opération poussée jusqu'à 450 degrés, le résidu formait les trois quarts de la masse primitive ; il était totalement soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Après l'avoir débarrassé des dernières traces de composés oxydés, nous l'avons analysé à plusieurs reprises, et nous avons obtenu des chiffres compris entre 97.7 et 98.11 pour 100 de carbone, et le reste en hydrogène ; en moyenne, 97.9. Ces nombres établissent l'existence, dans les cokes de pétrole, de carbures d'hydrogène complétement solubles, dont la formule brute serait $(C^{16}H^{2})^{n}$, qui exige 97.95, ou même $(C^{18}H^{2})^{n}$, qui répond à 98.18 pour 100.

4° En résumé, nos expériences nous conduisent à admettre la présence, dans les cokes de pétrole, d'un ensemble complexe provenant d'un équilibre pyrogéné dont les produits volatils principaux ont été étudiés dans le précédent travail. La partie la moins volatile (le coke) contient des corps, plus élevés encore comme condensation moléculaire, qui représentent la partie complémentaire du dédoublement en question.

Toutefois, en confirmant et étendant les résultats antérieurs, il est bon d'ajouter que les carbures s'accompagnent ici d'une proportion notable de composés oxygénés sur lesquels nous nous proposons de revenir prochainement, en même temps que sur les produits jaunes d'incrustation des serpentins, dont l'origine et la composition sont analogues, sinon identiques.

## Acide perchlorique, nouveau réactif des alcaloïdes.

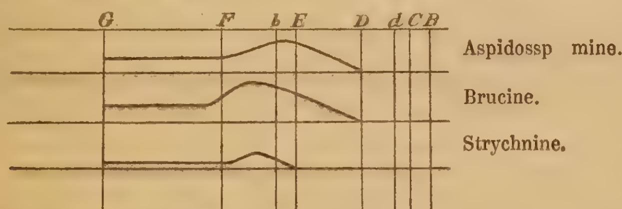
Par M. Georg Fraude.

Communication du laboratoire de l'Académie des sciences de Munich à la Société chimique allemande (1).

Les réactions spéciales des alcaloïdes, réactions qui reposent sur la production de réactions chromatiques caractéristiques ont deux inconvénients : elles sont généralement de courte durée et la matière examinée est modifiée de telle sorte qu'elle devient impropre à fournir des constatations ultérieures. Il est donc important de posséder pour cette classe de corps des réactions qui, sous le rapport de la sensibilité, ne laissent rien à désirer et qui, d'autre part, fournissent un produit stable, servant de matière positive de démonstration comme, par exemple, pour la réaction de l'arsenic. En continuant l'étude ultérieure de l'aspidospermine, j'ai fait une observation qui, pour quelques alcaloïdes, répond à ces conditions.

Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes des quantités minimes d'aspidospermine avec quelques centimètres cubes d'acide perchlorique aqueux, de densité 1.13-1.14, tel qu'on peut se le procurer partout dans le commerce, on remarque que le liquide se colore en rouge intense. La couleur rappelle fortement celle d'une solution de fuchsine : elle est très-stable et peut être exposée pendant des semaines entières à l'air et à la lumière sans que l'on observe de changement.

De là à rechercher l'action de l'acide perchlorique sur d'autres alcaloïdes, il n'y avait pas loin. L'action de l'acide a été étudiée sur les alcaloïdes du groupe du quinquina : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine ; sur les bases de l'opium : morphine, codéine, papavérine ; en outre, sur la vératrine, sur la caféine, sur l'atropine, ainsi que sur la nicotine et la coniine ; aucune de ces bases ne présenta de réactions chromatiques ; par contre, les alcaloïdes de *strychnos* en présentèrent. Pour la brucine, le liquide se colore dans les mêmes conditions que pour l'aspidospermine en couleur madère sombre, pour la strychnine en rose. Ces solutions sont, en outre, caractérisées par des phénomènes d'absorption. Le dessin suivant représente les spectres d'absorption des solutions assez étendues de l'aspidospermine et de la brucine, et de la solution un peu plus concentrée de la strychnine ; l'analogie des courbes doit être signalée :




Nous possédons ici une réaction qui peut servir à tout le monde à reconnaître et à distinguer, ainsi qu'à accuser d'une manière permanente ces alcaloïdes. Si l'on fait bouillir de petites quantités des alcaloïdes (0gr,05) avec un excès d'acide perchlorique (30 centimètres cubes) pendant quelques heures, les couleurs deviennent plus claires et virent enfin à un jaune plus ou moins intense. La réaction est aussi provoquée lorsque l'on additionne de très-peu de chlorate de potasse les solutions des alcaloïdes dans l'acide sulfurique étendu et que l'on fait bouillir ; je donne cependant la préférence à la première méthode, parce que l'oxydation va facilement trop loin lorsqu'il y a un petit excès de chlorate de potasse.

L'aspidospermine et la brucine sont attaquées par l'acide perchlorique plus aisément que la strychnine et donnent déjà, à froid, par un repos de quelques heures, de faibles

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année XII, fasc. 13.

réactions chromatiques. La poudre de zinc et l'acide sulfureux décolorent déjà à froid les matières colorantes formées. L'eau de brome produit, dans les liquides colorés, des précipités bruns. Le carbonate de sodium précipite des bases brunâtres, plus colorées par la strychnine, peu solubles dans l'éther, qui se dissolvent dans les acides étendus avec les couleurs respectives. L'aniline précipite également des flocons bruns. Les matières colorantes sont insolubles dans la plupart des dissolvants, tels que l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone; mais la nitrobenzine dissout assez facilement celle qui s'est formée aux dépens de l'aspidospermine.

Quant à la sensibilité de la réaction, on peut s'en faire une idée d'après les essais suivants :

1 centimètre cube de solution d'aspidospermine contenant environ 0gr.002 de base présente, quand on la fait bouillir avec 2 centimètres cubes d'acide perchlorique, une coloration rose sensible; 0cc.5 de solution de brucine, contenant environ 0gr.0006 de brucine, deviennent d'un rouge-brun net sous l'influence de 1cc.5 d'acide.

1 centimètre cube de solution aqueuse de strychnine, préparée à l'ébullition, contenant 0gr.0004 de strychnine, donne, avec 2 centimètres cubes d'acide, une coloration jaune sensible.

Je puis signaler, pour terminer, que l'anhydride iodique, suspendu dans l'acide sulfurique concentré, réactif que Selmi (1) a déjà employé pour la strychnine, présente aussi, avec l'aspidospermine, la brucine, la morphine, la curarine, des réactions remarquables. La brucine, triturée avec le réactif, se colore en jaune orange intense; la morphine se colore d'abord en violet foncé, puis en brun clair. Si l'on ajoute une goutte de solution de curarine à une goutte de réactif, la solution se colore en un beau rose.

Les réactions des alcaloïdes avec l'acide perchlorique (environ 5 centigrammes d'alcaloïde et 25-30 centimètres cubes d'acide) conviennent à des expériences de cours.

---

## Le Celluloïd.

La cellulose ($C^{12}H^{10}O^{10}$) est une substance dont les propriétés reçoivent de très-nombreuses applications dans l'industrie. On sait l'action qu'exercent sur elle les alcalis en solution faible ou concentrée et l'on sait comment on l'utilise soit dans l'industrie du blanchiment, soit dans celle de la teinture.

Traitée par les acides, la cellulose subit des modifications que nous indiquerons brièvement, car elles ont été successivement étudiées dans cette revue, à mesure de leur apparition.

L'acide nitrique forme avec la fibre végétale pure les corps qu'on désigne sous les noms de fulmi-coton, de pyroxyline, de xyloïdine. L'acide sulfurique concentré, en vertu de son affinité pour l'eau, enlève celle-ci aux matières qui en contiennent ou dont les éléments peuvent en fournir et la fibre végétale noircit; mais quand la cellulose est pure, la carbonisation ne se produit plus, et si l'on fait l'expérience, on verra la matière se transformer peu à peu, et à froid, en laissant, comme résidu, un produit amylacé très-friable.

En 1875, M. Aimé Girard a parfaitement précisé la nature de cette modification de la cellulose. D'après lui, celle-ci, après une immersion de douze heures dans l'acide sulfurique à 45° B., a absorbé un équivalent d'eau, est devenue de l'hydrocellulose ($C^{12}H^{11}O^{11}$), et a acquis de nouvelles propriétés. Après lavage et dessiccation, elle se réduit en une matière fine et neigeuse qui se réduit en poussière entre les doigts. Si l'on complète l'hydratation du produit, on obtient du glucose comme dernier résultat. Je citerai, en passant, l'action de l'acide sulfurique affaibli sur le papier, au moyen de laquelle on produit le *parche-*

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1691.

*min végétal*, signalé dès 1846 par MM. Poumarède et Figuier, et dont la fabrication industrielle due à M. Gaine a vulgarisé l'emploi.

La cellulose existe dans tous les végétaux, et on peut l'obtenir pure de bien des manières. On pourrait utiliser dans ce but toutes les plantes indistinctement, mais afin d'éviter la présence de la chlorophylle, matière colorante verte des végétaux, on se sert de préférence des vieux linges de coton, de chanvre ou de lin, du chaume désséché des céréales, de l'alpha, etc. Il faut, dans la fabrication du papier, surveiller l'action de l'acide, car l'hydrocellulose rendrait le produit friable et cassant, surtout en présence des chlorures décolorants. On obtient aujourd'hui avec de la paille des papiers d'une blancheur parfaite, non cassants et très-faciles à glacer.

Si l'hydrocellulose a été obtenue avec l'acide chlorhydrique libre, avec l'acide qui se dégage, à l'état de vapeur, etc., par l'action de la chaleur lorsqu'on porte du chlorure d'aluminium, par exemple, à 130 degrés avec de l'acide sulfurique, on peut épailler les pièces de drap (procédés Frezon et Joly), on peut obtenir les laines dites renaissance, c'est-à dire celles qui proviennent de la destruction du coton qui se trouvait dans les tissus moitié laine et coton. Dans ce cas, en effet, la fibre végétale passe à l'état d'hydrocellulose, puis se carbonise sous l'influence d'une haute température et d'un excès d'acide de sorte qu'il suffit de battre le tissu pour enlever tous les produits d'origine végétale.

La cellulose traitée par l'acide sulfurique et soumise à une pression déterminée peut acquérir d'autres propriétés. Nous arrivons ainsi à nous occuper du celluloïd.

Le celluloïd est une matière complexe à base de cellulose, comme l'indique son nom. Découverte en 1869 par un Américain, M. Hyatt, elle ne fut mise en exploitation qu'en 1874 par une grande Compagnie américaine dont les usines furent installées à Newark, New-Jersey. Dès le début, le succès des articles fabriqués avec le celluloïd fut très-grand, car la Compagnie employait de 400 à 500 ouvriers et payait des salaires de 50,000 à 60,000 dollars par mois. On imitait avec cette substance le corail, l'ivoire, l'écaille, l'ébène, la malachite et les substances analogues.

Le celluloïd ne contient pas, comme on l'a dit, du fulmi-coton ou du coton-poudre ; on l'a confondu avec le collodion ; c'est une composition de papier à texture fine et de camphre, traitée par des agents chimiques suivant certains procédés brevetés. Ce papier, semblable à du papier à cigarettes, exige une fabrication spéciale, et demande, pour certains genres de celluloïd, une préparation toute particulière.

En somme, le celluloïd est une substance que l'on obtient avec la cellulose en traitant celle-ci par l'acide sulfurique et l'acide azotique, puis mélangeant avec du camphre et soumettant la masse à une pression très-considérable. Sous l'influence de ces divers agents, le produit devient transparent; il doit se former de l'hydrocellulose, mais il se fait en même temps une autre modification, car le corps obtenu est élastique, très-résistant et incassable.

Voici à peu près son mode de fabrication : on fait tomber sur une feuille de papier, qui se déroule d'une manière continue, un jet liquide composé de 5 parties d'acide sulfurique et de 2 parties d'acide nitrique, lequel transforme la cellulose du papier en une sorte de pyroxyline. Celle-ci est pressée pour enlever l'excès d'acide, puis lavée à grande eau jusqu'à disparition complète de toute trace de ces acides.

La pâte lavée, égouttée, séchée en partie dans une essoreuse, est broyée dans un moulin, puis mélangée avec du camphre. Le tout est repassé sous les meules, comprimé fortement et séché sous une presse hydraulique entre des feuilles de papier Joseph, coupé, broyé, laminé et enfin comprimé de nouveau dans des appareils spéciaux convenablement chauffés, d'où le celluloïd sort sous forme de plaque ou de baguettes translucides et élastiques, constituant la matière première pour toutes les applications qui peuvent en être faites.

Le celluloïd est complétement inexplosible et ne brûle que lorsqu'il est mis en contact direct avec la flamme. A l'état brut, il a l'aspect d'une gomme transparente et sa couleur est d'un brun-jaune clair. On peut faire cette matière aussi dure que l'ivoire, tout en la maintenant toujours élastique, et on peut lui donner par le moulage toute espèce de

forme. Elle est fusible jusqu'à 125 degrés; elle devient plastique et malléable, ce qui lui permet de se souder sur elle-même et d'être laminée en feuilles d'un demi-millimètre d'épaisseur qu'on peut estamper, et dans lesquelles on peut adapter des incrustations. Elle peut se coller sur un grand nombre de corps: le bois, le marbre, la pierre, etc.

Le celluloïd brûle avec une flamme fuligineuse en répandant une forte odeur de camphre, mais ne s'enflamme qu'assez difficilement; chauffé graduellement, il perd sa translucidité vers 135 degrés, puis se décompose subitement, sans inflammation, vers 140 degrés, en donnant naissance à une fumée rougeâtre composée de produits dérivés du camphre et du papier nitré; il est inodore et ne s'électrise pas par le frottement. Il est insoluble dans l'eau et on a prétendu qu'il était inattaquable par les acides; mais l'expérience à démontré que s'il n'est pas immédiatement attaqué par l'acide sulfurique concentré par exemple, il s'y dissout cependant, même à froid. Un fragment qui avait été placé dans ce liquide s'est complétement dissous sans résidu en trente-six heures. D'une assez grande légèreté, puisque sa densité moyenne est d'environ une fois et demie celle de l'eau, il peut devenir à volonté plus ou moins lourd, par son mélange avec des matières diverses. On peut incorporer dans sa masse toutes les matières colorantes et faire ainsi de très-belles imitations des substances précieuses. Il peut recevoir un très-beau poli et se travaille facilement.

La Compagnie américaine de Newark, qui a été longtemps seule à fabriquer ce produit, livrait seulement la matière brute à ceux qui la transformaient en divers objets. Le prix du celluloïd variait suivant sa destination et suivant la valeur du produit auquel il devait faire concurrence. Ainsi, chose assez bizarre, la Compagnie vendait 4 ou 5 dollars le kilogramme de celluloïd qui servait dans la bijouterie, alors qu'elle laissait à 2 dollars celui qui était destiné à la confection des manches de parapluie, quoiqu'il n'y eût aucune différence dans la qualité de la substance. Elle avait adopté ce système pour établir une baisse proportionnellement égale dans les divers objets fabriqués. Comme imitant parfaitement l'ivoire, le celluloïd a porté un rude coup aux fabricants qui travaillent la substance naturelle.

Le produit artificiel serait, prétendent les intéressés, supérieur à l'autre, à cause de sa plus grande résistance, de la propriété qu'il a de supporter sans alteration les chocs les plus violents et de ne subir aucune décoloration avec le temps et par l'usage. Les fabricants de touches pour orgues et pianos ont essayé de baisser énormément leurs prix au-dessous de celui des mêmes articles en celluloïd pour faire tomber le succès de celui-ci, mais les manufacturiers de Newark ne se sont pas émus, car ils disent que c'est une affaire de temps, qu'ils produisent dans l'usine leurs éléphants, tandis que les marchands d'ivoire sont forcés d'aller les capturer.

Il serait oiseux d'énumérer toutes les applications du celluloïd, et on ne sait vraiment pas où elles pourront s'arrêter. — Il peut servir et sert à la fabrication de tous les articles de Paris, des instruments d'optique, des appareils chirurgicaux, des objets de bijouterie, etc., et peut remplacer avantageusement le caoutchouc durci dans la monture des dentiers parce qu'il est exempt de soufre et n'altère pas les parties métalliques. En le mélangeant avec l'émeri on en fait d'excellentes meules à aiguiser, et en l'agglomérant en masse on en a obtenu des pierres lithographiques résistant bien à la presse. On en fabrique des gobelets et de la vaisselle plate, incassable, à très-bas prix.

On annonçait, il y a quelque temps, que les inventeurs cherchaient à décolorer complétement la matière brute pour arriver à en faire une sorte de verre qui pourrait remplacer le verre dit trempé et incassable; ils auraient probablement réussi en partie, car on signale dans un journal anglais le développement d'une autre branche de la fabrication du celluloïd, qui paraît vraiment merveilleuse. C'est sa substitution à la toile et au papier dans la confection des devants de chemise, des faux-cols, des cols et des manchettes. Sous ces formes, la substance ressemblerait à de la toile parfaitement amidonnée, serait suffisamment flexible et légère, ne se froisserait pas et pourrait subir un long usage, car elle ne serait pas attaquée par la transpiration.

Ces articles, moins faciles à salir que ceux en linge, seraient d'un nettoyage très-rapide

et très-économique, car il suffirait de les frotter avec une éponge imbibée d'eau savonneuse. Après la concurrence aux ivoiriers, voici celle aux lingères et aux blanchisseuses. On confectionne des plastrons de celluloïd avec âme en toile qui peuvent rendre de grands services aux personnes qui voyagent, surtout par les temps de chaleur.

Il y a quelque temps, l'usine de Newark (États-Unis) était la seule qui fabriquât le produit dont nous venons de parler ; mais dès l'année 1878 une grande Compagnie française s'est établie dans le département de la Seine, à Stains, près Saint-Denis.

Elle a été montée avec un capital considérable, et l'installation de l'usine a été faite sous la direction de l'inventeur lui-même, M. Hyatt. Elle montrait déjà ses beaux produits à l'exposition de 1878, et elle les livre aujourd'hui couramment au commerce, non-seulement en France, mais encore à l'étranger ; on peut lui prédire un avenir brillant, à en juger par les applications innombrables de la matière plastique, si merveilleuse et si économique qui, si elle est exploitée avec une certaine habileté, peut donner de très-grands résultats.

---

## Matières liantes et plastiques.

(Brevet allemand de M. Struck, à Saint-Pétersbourg).

Des substances minérales naturelles en menus fragments peuvent être agglomérées au moyen de la masse liante préparée comme suit :

On fait un mélange de silicate de soude ou de potasse, de calcaire ou de craie, du spath fluor en poudre, de feldspath également pulvérisé, de phosphate de chaux et de calamine calcinée, ces ingrédients étant pris dans des proportions déterminées.

Une petite proportion de cette masse peut réunir sous formes de pierres volumineuses ou briques, des quantités considérables de petites pierres ou de sable.

Les poids relatifs à employer sont :

1° *Pour marbre artificiel avec silicate de potasse :*

| | |
|---|---|
| Minerai en menus fragment | 280 |
| Calcaire ou craie moulue | 140 |
| Calamine moulue et calcinée | 5 |
| Feldspath dans les mêmes conditions | 3 |
| Spath fluor moulu | 2 |
| Silicate de potasse | 40 |

On peut employer le silicate de soude, alors les proportions sont :

| | |
|---|---|
| Menu de minerais | 280 |
| Craie ou calcaire | 140 |
| Calamine | 6 |
| Phosphate de chaux | 3 |
| Feldspath | 4 |
| Spath fluor | 1 1/2 |
| Silicate de soude | 40 |

2° *Pour pierres à bâtir, conduites, etc. :*

| | |
|---|---|
| Fragments de pierre ou sable | 4000 volumes |
| Craie calcaire | 528 |
| Argile cuite | 60 |
| Silicate de soude | 130 à 250 (suivant la qualité) |

3° *Pour meules :*

| | | |
|---|---|---|
| Quartz concassé ou cailloux....... | 4000 | volumes |
| Craie ou calcaire................ | 500 | |
| Phosphate de chaux............. | 45 | |
| Feldspath ...................... | 60 | |
| Spath fluor...................... | 10 | |
| Silicate de potasse.............. | 250 | parties en poids |

4° *Pour pierres à aiguiser :*

| | | |
|---|---|---|
| Sable de quartz fin ou émeri.... | 127.5 | parties en poids |
| Calcaire ...................... | 37.5 | |
| Calamine...................... | 15 | |
| Phosphate de chaux........... | 15 | |
| Feldspath ..................... | 2 | |
| Spath fluor.................... | 0.5 | |
| Silicate de soude.............. | 37.5 | |

Les matériaux secs sont d'abord intimement mêlés, puis on ajoute rapidement le silicate de potasse ou de soude, et on presse la masse dans des formes. Les pierres ainsi moulées sont aussitôt rétirées et séchées à une température qu'on élève graduellement jusqu'à 50° centigrades.

Dans cet emploi du verre soluble, il ne se forme pas, comme dans l'ancien procédé, de combinaisons chlorées, ; les réactions qui interviennent donnent lieu ici à des produits insolubles et non hygroscopiques.

---

## Fabrication des sels ammoniacaux et utilisation des produits secondaires.

On mélange les eaux ammoniacales crues avec la chaux qui a servi à purifier le gaz, ou avec des résidus de la fabrication de soude, ou avec du sulfure de calcium provenant de toute autre source. Ce mélange est opéré suivant des proportions établies analytiquement.

En soumettant alors la liqueur à la distillation, il se précipite du sulfure d'ammonium par suite de la décomposition des sels calcaires qui s'étaient formés. Le produit de la distillation est recueilli dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et l'hydrogène sulfuré, qui est mis en liberté, est transformé en acide sulfureux ou en soufre. Les portions non volatiles, formées en majeure partie par du carbonate de calcium, sont soutirées, et on sépare ce sel qu'on livre à la fabrication de soude, ou qu'on transforme en chaux caustique pour la purification du gaz.

Le sulfure de calcium, obtenu en traitant par un lait de chaux le peroxyde de fer employé à la purification du gaz, est utilisé en solution ; le peroxyde qui reste, peut être employé de nouveau.

Le mélange du peroxyde et du lait de chaux peut être fait même dans le vase de distillation.

Avant de traiter par le sulfure de calcium, on peut, par distillation, retirer d'abord des eaux crues du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le carbonate de calcium est décomposé, dans des cornues hermétiquement closes, par la vapeur d'eau injectée. L'acide carbonique est absorbé par de l'eau ammoniacale ou par de la chaux ayant servi au gaz.

Les combinaisons ammoniacales, obtenues par la distillation des eaux de gaz, renferment aussi du sulfure de carbone, que l'inventeur en sépare en faisant passer les gaz à travers l'huile. Celle-ci absorbe le sulfure de carbone, qu'elle restitue par distillation. — Brevet anglais, n° 891, du 5 mars 1878.

---

# PUBLICATIONS NOUVELLES

## Géodésie.

Par M. le Colonel A.-R. CLARKE, C. B.,

Ingénieur royal, membre de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg.

*(Publication de l'Université d'Oxford.)*

Nous allons reproduire la Préface de l'auteur, qui fait connaître le but de cet ouvrage :

L'Essai intitulé : LA FORME DE LA TERRE, par sir G.-B. Airy, dans l'*Encyclopédie métropolitaine*, est le seul traité complet des opérations géodésiques qui ait été publié en langue anglaise ; cet ouvrage, rare aujourd'hui, restera toujours précieux par les recherches historiques qu'il contient, ainsi que par la clarté de son exposé de la théorie mécanique. Cependant, depuis l'époque de sa publication, un grand nombre de bons livres, — scientifiques, pratiques, officiels, — ont paru, notamment :

La *Mesure du degré dans la Prusse orientale*, par Bessel ; le Mémoire du colonel Éverest sur son *Grand arc* (1847) ; les deux splendides volumes de Struve *Sur la chaine trigonométrique reliant la mer Noire au cap Nord* ; le *Mémoire sur la triangulation des Iles-Britanniques* ; les publications de la Société géodésique internationale ; les volumes récemment parus du *Mémorial du Dépôt de la guerre* ; les *Rapports annuels sur l'arpentage géodésique aux États-Unis* ; les excellents ouvrages du général Ibañez *Sur la triangulation de l'Espagne*, et, en dernier lieu, les cinq volumes publiés par le général Walker *Sur la triangulation des Indes*.

La géodésie est donc devenue une science considérable, et le présent ouvrage, bien que n'entrant pas beaucoup dans les détails, contribuera, nous l'espérons, à combler une lacune dans notre littérature.

La partie astronomique n'y a été que très-légèrement touchée, car, sur cette matière, les livres ne manquent pas ; nous possédons, entre autres, l'ouvrage de Brünnow et celui de Chauvenet, qui ne laissent presque rien à désirer.

Le rapport 298-299, autrefois adopté pour les axes de la terre, peut être considéré comme complétement abandonné, depuis la *Recherche sur la forme de la terre*, publiée (en 1858) dans le *Mémoire sur la triangulation des Iles-Britanniques*, où il a été remplacé par 293-294. Ce rapport est, dans notre ouvrage, encore modifié davantage dans le même sens ; en même temps, l'ancienne valeur du rapport, considérée comme résultant des observations du pendule, est augmentée également, et de 298-299, elle est portée aux mêmes chiffres que donnent maintenant les mesures du méridien, c'est-à-dire à 292-293 environ.

Ainsi le désaccord que pendant si longtemps on avait cru exister entre le résultat des mesures actuelles et celui déduit, par le théorème de Clairaut, des variations de la pesanteur observée aujourd'hui à la surface de la terre, ce fâcheux désaccord a disparu, grâce aux travaux considérables du général Walker et des savants officiers de son état-major.

Voici les principaux sujets contenus dans les quatorze chapitres de cet ouvrage :

CHAPITRE I$^{er}$. — Opérations géodésiques.
CHAPITRE II. — Trigonométrie sphérique.
CHAPITRE III. — Moindres carrés.
CHAPITRE IV. — Théorie de la forme de la terre.
CHAPITRE V. — Distances, azimuths et triangles sur un sphéroïde.
CHAPITRE VI. — Lignes géodésiques.
CHAPITRE VII. — Mensuration des lignes de base.
CHAPITRE VIII. — Instruments et observations.
CHAPITRE IX. — Calcul des triangulations.
CHAPITRE X. — Calcul des latitudes et des longitudes.

CHAPITRE XI. — Hauteur des stations.
CHAPITRE XII. — Relation entre les opérations géodésiques et astronomiques.
CHAPITRE XIII. — Configuration de la terre.
CHAPITRE XIV. — Pendules.

---

LIBRAIRIE DE GEORGES MASSON, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

**Guide de l'élève et du praticien pour les travaux pratiques de micrographie,** contenant la technique et les applications du microscope à l'histologie végétale, à la physiologie, à la clinique, à l'hygiène et à la médecine légale; par H. BEAUREGARD, docteur en médecine et docteur ès sciences, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, et V. GALIPPE, docteur en médecine, ancien chef des travaux pratiques de micrographie à l'École supérieure de pharmacie, etc. — 1 vol. in-12, de 904 pages, enrichi de 570 figures dans le texte. — Prix : 15 francs.

**Traité de chimie biologique;** par AD. WURTZ, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine et à la Faculté des sciences de Paris. — Première partie, avec figures dans le texte. — 1 vol. in-8°, de 410 pages. — Cette première partie est le complément d'un *Traité élémentaire de chimie médicale* qui a paru en 1864.

**Traité élémentaire de télégraphie électrique,** leçons faites à l'Administration centrale des télégraphes, à l'usage des auxiliaires, etc.; par E. MERCADIER, inspecteur des études et professeur à l'École supérieure de télégraphie, etc., avec 158 figures dans le tevte. — 1 volume in-18 de 262 pages.

---

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

**La théorie atomique;** par AD. WURTZ, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, etc. — 1 vol. in-8°, avec 1 planche hors texte, cartonné, de la Bibliothèque scientifique internationale. — Deuxième édition. — Prix : 6 francs.

---

LIBRAIRIE ADRIEN DELAHAYE ET COMP., PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

**Manuel pratique de l'inspecteur des pharmacies,** ou répertoire général des attributions et des devoirs des Commissions d'inspection, etc.; par MM. EDMOND DUPUY, pharmacien, licencié en droit, et Émile RICARD, docteur en médecine, etc., etc. — 1 vol. grand in-18, de 208 pages, avec 109 tableaux. — Prix : 3 fr. 50.

---

LIBRAIRIE F. SAVY, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

**Traité de viticulture et d'analogie;** par C. LADREY, professeur à la Faculté des sciences de Dijon. — 2 volumes in-12. Deuxième édition. — Le premier volume est consacré à la viticulture, il est de 640 pages et contient une carte hors texte. — Le deuxième volume est consacré à l'œnologie et contient 648 pages.

---

LIBRAIRIE DE FIRMIN-DIDOT, 56, RUE JACOB

**Histoire des coléoptères de France;** par le docteur SERIZIAT, précédé d'une Introduction à l'étude de l'entomologie, par M. CH. NAUDIN, membre de l'Institut. Ouvrage adopté par le Conseil de l'Université. — 1 volume in-12 de 376 pages, enrichi de 240 figures dans le texte.

---

LIBRAIRIE HACHETTE ET C[ie], 79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

**Le Monde animal,** par M[me] STANISLAS MEUNIER. — 1 vol. in-8°, de la *Bibliothèque des écoles et des familles*. Dans ce livre, très-richement illustré, la femme du savant géologue s'est proposé de décrire les merveilles de la zoologie sous un jour tout nouveau. Pressé par le temps, nous ne pouvons consacrer aujourd'hui à ce volume toute la place qu'il mérite et nous remettons à plus tard quelques citations qui seront lues avec plaisir par nos lecteurs.

# LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

Nous avons reçu de l'illustre chimiste de Berlin, auteur de la biographie de M. Dumas, la lettre suivante que nous publions à la prière de M. C. Baye :

Berlin, 8 mai 1880.

« Cher Monsieur,

« De retour d'un voyage en Italie, je trouve les deux exemplaires de l'édition de luxe de la biographie de M. Dumas. Agréez l'expression de ma sincère reconnaissance et veuillez, en mon nom, remercier aussi M. Baye qui a fait une traduction à la fois fidèle et élégante.

« Je vous prie, cher Monsieur, d'agréer l'assurance de ma parfaite considération.

« A.-W. Hofmann. »

Voici en quels termes M. Tissandier, le rédacteur sympathique du journal français *La Nature*, a bien voulu annoncer le tirage à part de notre belle édition in-4°.

« Cette biographie d'une des gloires scientifiques de notre pays a un double attrait. Elle a été faite par un chimiste allemand et publiée par un journal anglais (1), ce qui lui donne un grand caractère d'impartialité; elle est écrite par un chimiste éminent qui rend hommage à celui dont le génie, suivant l'expression de Liebig, a su « parvenir aux résultats précieux qui forment en grande partie la base de notre science moderne. » Cette biographie, d'une étendue considérable, est d'un intérêt peu commun; on y voit se développer peu à peu les grands progrès de la chimie contemporaine en suivant pas à pas la carrière de celui qui, débutant dans les sciences en qualité d'apprenti chez un pharmacien d'Alais, s'est élevé jusque vers les hauts sommets où plane le génie de Lavoisier. »

Comme toujours, ce sont les étrangers qui arrivent les premiers, et comme leurs ordres viennent par libraires, nous ne pouvons connaître les noms des acquéreurs particuliers de cette biographie.

Quant aux souscripteurs de notre pays, ils sont en retard.

Nous avons expliqué dans notre dernier numéro que le tirage à part que nous avions fait avec luxe et enrichi d'un beau portrait de M. Dumas était un hommage que nous avions voulu rendre aux deux célèbres chimistes, et que notre idée avait été encouragée par plusieurs de nos abonnés et autres savants.

Voici les noms des souscripteurs jusqu'à ce jour, par ordre alphabétique. Nous continuerons cette liste successivement dans nos prochains numéros. Le prix de cette biographie est de 5 francs et 5 fr. 50 par la poste. S'adresser au bureau du *Moniteur scientifique* ou aux libraires.

**Première liste.**

Aubergier, doyen honoraire de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.
Barral (J.-A.), secrétaire perpétuel de la Société d'agriculture de France.
Baubigny (H.), docteur ès sciences.
Baye (Ch.), polyglotte.
Berard (P.), secrétaire du Comité consulatif des arts et manufactures.

(1) Le journal anglais *Nature* publie dans son excellent Recueil, consacré aux sciences physiques, une série de biographies des savants illustres morts ou vivants de tous les pays. Sa rédaction a prié M. Hofmann, l'ancien hôte de l'Angleterre pendant plus de dix ans, d'écrire la biographie de M. Dumas, ce qu'il a fait avec d'autant plus de plaisir, qu'il aime beaucoup la France. On se rappelle que c'est en Angleterre où il habitait alors, que M. Hofmann a rédigé en anglais son compte-rendu de l'Exposition universelle de 1862, que feu M^me P. Kopp, aidée de son mari Emile Kopp, a traduit *in extenso* pour le *Moniteur scientifique* et dont toutes les épreuves avaient été revues par M. Hofmann lui-même. D. Q.

Bivert, directeur de la manufacture de Saint-Gobain.
Bouley (H.), de l'Institut, inspecteur général des Écoles vétérinaires.
Buffet, pharmacien à Paris.
Castagnol, agent général de la Société d'encouragement de Paris.
Casthelaz (John), fabricant de produits chimiques.
Dejey, imprimeur-libraire des anciens élèves de l'École centrale.
Delpech (docteur), membre du Conseil municipal.
Déprès (Marcel), physicien.
Dida, chimiste industriel.
Dirwel, chimiste, élève chez M. Pisani.
Duchemin (Émile), inventeur de la boussole circulaire.
Figuier (Louis), docteur ès sciences, ancien agrégé de l'École de pharmacie.
Gannal (docteur), pharmacien, etc.
Gauthier-Villars, imprimeur-libraire des *Comptes-rendus*. Inscrit pour 12 exemplaires.
Giffard (Henri), ingénieur civil.
Girard (Aimé), professeur de chimie au Conservatoire des arts et métiers.
Girard (Charles), chimiste en chef au laboratoire municipal de la Préfecture de police.
Guyot, pharmacien.
Haller, docteur ès sciences, maître de conférences à la Faculté des sciences de Nancy.
Hoffmann (A.), chimiste à Moscou.
Jordan (S.), professeur à l'École centrale de Paris.
Ladrey (Claude), doyen de la Faculté des sciences de Dijon.
Lange, élève de l'École centrale de Paris.
Lelong, chef des travaux chimiques à l'École centrale.
Lorin, professeur à l'École centrale.
Mehu (docteur), pharmacien à l'hôpital Necker.
Mialhe (docteur), membre de l'Académie de médecine.
Odent, négociant.
Pabst (A.), chimiste au laboratoire de la Faculté de médecine.
Pechiney, directeur des salines de Salyndres.
Personne, membre de l'Académie de médecine, pharmacien en chef de l'hôpital de la Charité.
Peyrusson, pharmacien à Limoges.
Pisani, minéralogiste. Comptoir de minéralogie et de géologie, rue Furstemberg, 7.
Quesneville (Georges), agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hospice de Sainte-Anne.
Quinquaud (docteur), médecin des hôpitaux.
Raynaud, chimiste au laboratoire de la Faculté de médecine.
Reiset (J.), chimiste, correspondant de l'Académie des sciences.
Royet, chimiste à Mulhouse, ancien élève de l'École centrale (promotion de 1833).
Schlumberger, propriétaire, pour la France, des brevets de H. Kolbe, pour la fabrication de l'acide salicylique.
Selmi (F.), professeur de chimie à l'Université de Bologne.
Walhonesta (J.), ingénieur et professeur de chimie à Barcelone.
Wurtz (Adolphe), de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine et à la Faculté des sciences.

---

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

7826 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

463<sup></sup>e Livraison. JUILLET Année 1880

## Avis aux Abonnés.

Nous avons l'honneur de prévenir nos Abonnés qui n'ont pas encore acquitté leur abonnement pour 1880, qu'à partir du 5 juillet nos traites seront en distribution et leur seront présentées. Dr Q.

## SOMMAIRE

# FALSIFICATIONS DES SUBSTANCES ALIMENTAIRES (1)

## La loi allemande.

(SUITE ET FIN). — Voir juin, p. 647.)

### VIII. — VIN.

Le vin est le produit de la fermentation alcoolique du suc de raisin.

En peu de temps, à la température ordinaire, souvent déjà après une demi-heure, le jus de raisin, sans aucune addition de levûre, commence à fermenter; il devient nuageux, épais et développe des bulles de gaz. La fermentation est commencée et, trois heures après, la levûre se montre à la surface du moût sous la forme d'une couche jaunâtre; le liquide contient déjà de l'alcool.

La composition et la qualité des vins dépendent de nombreuses circonstances; par exemple de l'état du terrain, de la température, du procédé de culture des vignes, de l'espèce de raisin, du moment de la vendange, de la manière dont les raisins sont pressurés, dont est conduite la fermentation du moût; elles dépendent encore du traitement auquel on soumet le jeune vin, de la conservation et du traitement subséquent, de la température de la cave. L'âge du vin a aussi sur ses propriétés la plus grande influence.

Il semble évident, d'après ce que nous venons de dire, que le vin est, dans un certain sens, une production artificielle dont l'excellence dépend, en général, des manipulations auxquelles il est soumis par ceux plus ou moins adroits et expérimentés qui s'occupent de leur fabrication et de leur conservation.

On écrase le raisin et, dans la fabrication du vin blanc, on le pressure. Le moût s'écoule et le marc, c'est-à-dire branches, écosses et grains, restent au fond de la cuve. Au résidu, qui contient encore beaucoup de suc, on ajoute souvent de l'eau et on presse de nouveau. On obtient ainsi la piquette.

Tous les moûts contiennent les mêmes substances, toutefois dans des proportions différentes; l'excellence du vin dépend de la bonté du moût, quand, en même temps, le traitement ne laisse rien à désirer. En général, on trouve dans le moût tous les éléments contenus en dissolution dans le raisin; on y trouve encore souvent des parties détacheés des écosses, des grains, etc.; de plus, les moûts contiennent aussi des substances insolubles en suspension, provenant de l'action mutuelle, les uns sur les autres, des différents sucs. Ces substances doivent en partie leur origine à des actions mécaniques.

Les éléments essentiels du moût sont :

1° Le sucre de raisin, le sucre de fruit et l'inosite. Ces substances varient dans la proportion de 10 à 30 pour 100;

2° Des substances albumineuses, 0.2 à 0.8 pour 100. Ces principes, dont la nature est mal déterminée, donnent, sous l'influence d'organismes provenant de l'air, des ferments puissants;

3° La pectine et d'autres principes visqueux libres d'azote;

4° Des matières colorantes et odorantes, à côté d'un ordre de substances dont la nature est peu connue et que l'on comprend ordinairement sous la dénomination de matières extractives;

5° Des acides organiques, c'est-à-dire de l'acide tartrique libre ou en combinaison avec la potasse (Netzler et quelques autres chimistes prétendent que le vin ne contient pas d'acide tartrique libre), de l'acide malique, surtout dans le moût du raisin employé avant

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1880, p. 219 et 224.

sa maturité complète, de l'acide butyrique, de l'acétate butyrique et de l'acide valérianique. Quand il se trouve de l'acide tannique dans le moût, il ne provient pas du suc de raisin, mais bien des grains et des branches. L'assertion que le vin contient de l'acide citrique n'est pas fondée;

6° Des matières inorganiques, phosphates, silicates, chlore, calcium, sodium, potassium, magnésium, fer et manganèse.

Parmi ces substances, l'eau, le sucre, les acides et les sels ont la plus grande influence sur la qualité du moût. Elles se trouvent en proportions différentes dans la même vigne et dans différentes années. Dans les bonnes années, le moût est plus riche en sucre, plus pauvre en acide que dans les mauvaises. Par la fermentation du moût et le repos du vin, les acides en sont en partie séparés sous la forme de tartrate acide de potassium. Cela diminue le contenu acide du vin; des raisins sucrés peuvent cependant donner un vin acide. Dans le raisin et dans le moût, les acides se trouvent dissimulés par le sucre; mais, comme pendant la fermentation ce dernier disparaît entièrement ou presque entièrement, pendant que les acides restent dans le vin, il ne peut plus exercer cette fonction dissimulatrice.

On peut admettre, avec Frésénius, que, dans les bonnes espèces de raisin, le contenu en acide et en sucre se trouve dans la proportion de 1 : 30; dans les années moins favorables et avec des raisins moins bons, cette proportion descend aux chiffres de 1 : 16 et même encore plus bas.

Pour apprécier la qualité d'un moût, il faut tout d'abord considérer la quantité absolue du sucre, puis la proportion entre les acides et le sucre. On peut admettre en thèse générale que plus la quantité des matières qui diminueraient la valeur du moût est petite, plus les raisins qui ont servi à sa fabrication étaient mûrs et riches en sucre.

Comme nous l'avons déjà indiqué, le moût, par la fermentation principale, devient du vin, et celui-ci se complète par une fermentation subséquente. Les sucres de raisin et de fruits se transforment, pour la plus grande partie, en alcool avec développement d'acide carbonique; il se forme aussi, à part de petites quantités d'alcool propylique, d'alcool butylique et de leurs aldéhydes, différentes espèces d'éthers, tels que les éthers caprique, œnanthique, acétique, butylique. Il se forme, de plus, de la glycérine en petite quantité et, à côté des acides qui existent déjà, il se développe encore de l'acide succinique, de l'acide acétique et de l'acide carbonique comme produits de fermentation. D'un autre côté, la fermentation sépare ensuite du moût la plus grande partie des principes azotés, du tartrate acide de potassium, du tartrate de calcium et toutes les substances qui s'y trouvaient suspendues. On retrouve tous ces éléments dans la levûre, qui, rejetée par la fermentation, se dépose au fond de la tonne. Au printemps, on sépare le jeune vin devenu clair du sédiment tombé au fond de la tonne; mais, comme pendant la fermentation tardive il se forme d'autre levûre, ce procédé doit être répété plusieurs fois, jusqu'à ce que le vin reste clair et se trouve prêt à mettre en bouteilles.

La qualité du vin dépend de la quantité et de la proportion relative de ses différents éléments.

Le contenu en alcool qui, jusqu'à un certain point, dépend de la quantité de sucre présente dans le moût, varie de 5 à 13 pour 100.

Souvent, dans les vins étrangers, on ajoute encore de l'esprit pur, afin de les rendre plus facilement transportables, de sorte que les vins espagnols et portugais contiennent fréquemment de 17 à 24 pour 100 et plus d'alcool.

A part les acides qui étaient dans le moût et que la fermentation n'en a pas séparés, le vin contient encore de l'acide carbonique engendré par la fermentation; ce dernier s'échappe peu à peu et ne se rencontre plus dans le vin qui a reposé. On trouve, de plus, de l'acide succinique et de l'acide acétique en quantité de 0.1 à 0.15 pour 100.

L'acide le plus important, celui qui, jusqu'à un certain degré, doit se trouver dans tous les vins, est l'acide tartrique; il se trouve en partie libre, en partie sous la forme de tartre

ou tartrate acide de potassium. Dans les bons vins, la proportion d'acide libre est de 4 à 5 pour 100, calculée sur la quantité d'acide tartrique.

Les principes odorants du vin sont de deux sortes :

1° L'arome, que quelques raisins, le raisin muscat, par exemple, possèdent déjà;

2° Les principes odorants proprement dits qui se développent par la fermentation :

*a.* — La substance principale qui donne au vin son odeur et qu'on désigne ordinairement sous le nom d'éther œnanthique;

*b.* — Le bouquet, qui, manquant à certains vins, est caractéristique pour d'autres.

Avec l'âge, le bouquet diminue, mais l'éther œnanthique reste dans le vin.

Le vin contient encore une matière colorante qui se trouvait déjà dans le suc de raisin ou bien qu'on a développée parce qu'on a laissé fermenter le moût avec les écosses et les branches qui soutenaient ce pigment. Armand Gautier, dans ses récentes recherches, a beaucoup contribué à la connaissance du pigment du vin rouge ; d'après lui, tous les vins, selon les espèces de raisins, contiennent plusieurs espèces de pigments rouges et une espèce de pigment jaune. Le dépôt qu'on observe dans le vin vieux provient de la décomposition de l'acide tannique et d'autres produits insolubles de décomposition qui, ensemble, donnent ce pigment. La coloration du vin rouge dépend en partie du temps pendant lequel les écosses demeurent en contact avec le moût fermenté. Dans le sud de la France et pour les vins ordinaires, on laisse les écosses de huit à quatorze jours dans le liquide; pour les vins rouges allemands, on les y laisse de deux à trois semaines.

Un vin qui a fermenté convenablement et qui a été traité selon les règles de l'art n'a pas besoin de clarification; les particules de levûre développées par la fermentation se déposent et le vin se clarifie naturellement.

On ne se dispense cependant pas de la clarification.

Il y a, — à part la filtration, — deux ordres de substances comme moyen de clarification :

1° Celles qui, avec l'acide tannique du vin, forment des dépôts entraînant avec eux toutes les parties troubles de la liqueur; nous citerons ici le blanc d'œuf, la colle de poisson, la gélatine, le sang ou le lait. Pour que ces substances soient admissibles, il faut les employer avec la plus grande prudence, car une certaine quantité reste dissoute dans le vin et pourrait contribuer à le gâter;

2° Celles qui, insolubles par elles-mêmes, entraînent avec elles et mécaniquement les parties troubles du vin. A cet ordre d'ingrédients appartiennent plusieurs substances terreuses.

En Angleterre et en Espagne, on termine le collage avec une terre qu'on appelle yeso-gris; les résultats de ce procédé sont, dit-on, excellents. La terre espagnole se distingue du kaolin débourbé, employé aussi récemment chez nous pour le collage, en ce qu'elle abandonne au vin une quantité plus considérable de l'argile soluble qu'elle contient.

En France, on se sert depuis longtemps de gypse brûlé; on le mélange souvent déjà au moût, et il a la propriété de relever la couleur dans les vins rouges. Le gypse décompose aussi une partie du tartre; le tartrate de calcium insoluble se sépare; il se forme du sulfate de potassium, dont la plus grande partie demeure probablement en solution. Le vin reste aussi saturé de sulfate de calcium; de sorte que, de toutes manières, ces manipulations lui donnent une action désagréable et nuisible pour l'organisme. Il faut donc, sans conditions, rejeter l'emploi du gypse pour la préparation du vin.

Le bon vin s'améliore avec l'âge et, jusqu'à un certain degré, par les raisons suivantes :

1° Autant que le vin contient encore du sucre, il se fait, pendant le repos, une fermentation tardive qui augmente sa puissance alcoolique;

2° Par le repos, les différents éthers, qui donnent au vin son arome, se développent de plus en plus;

3° Le contenu acide diminue par la séparation du tartre;

4° Par le dépôt de la levûre, le vin gagne en clarté et en goût.

Il y a cependant une limite à son amélioration par l'âge, passé laquelle sa valeur et son bon goût diminuent.

Nous avons montré comment on fabrique le vin avec les raisins mûrs et bons; il faut encore mentionner que, dans les mauvaises saisons, le raisin, malgré le soin qu'on apporte à la culture des vignes, ne devient pas suffisamment mûr. Ceci est souvent le cas en Allemagne, moins souvent en France et dans les autres pays du sud.

En résumé, en Allemagne, sur douze années, nous en avons une excellente, quatre bonnes, trois moyennes et quatre mauvaises.

Il est évident qu'on ne peut pas, avec de mauvais raisins, faire un moût qui, traité comme nous avons indiqué, donne directement du bon vin. Ce qu'il faut faire et comment il faut faire pour améliorer un vin est donc une question de la plus haute importance hygiénique. Certaines méthodes d'amélioration doivent être rejetées totalement; d'autres, au contraire, et dans certaines limites, doivent être reconnues au point de vue hygiénique et scientifique.

Les procédés d'amélioration se pratiquent sur le vin fait ou sur le moût.

Parlons d'abord des moyens qui servent à débarrasser le vin d'un excès d'acide.

Liebig a proposé, pour ce but, le tartrate neutre de potassium; ce dernier forme, avec l'acide tartrique du vin, du tartre qui se sépare. L'expérience a montré que ce procédé, appliqué avec prudence, est bon. Pour neutraliser une partie des acides libres dans le vin, on se sert aussi du carbonate de chaux ou de chaux hydratée; on peut, en procédant avec soin, séparer une partie de l'acide tartrique sous forme de sel de chaux insoluble. Les combinaisons de chaux ne s'appliquent pas bien à la séparation des autres acides du vin. Wagner a proposé, au lieu de chaux, l'emploi du sucrate de chaux.

Il doit à peine paraître nécessaire de rejeter aujourd'hui l'usage de la litharge, dont on se servait autrefois pour la neutralisation des acides du vin.

Les moûts de qualités inférieures et moyennes contiennent toujours, en proportion de leur sucre, une quantité suffisante de matières albumineuses; ils en contiennent souvent même un excédant. En conséquence, le sucre du moût fermente si complétement qu'il n'en reste plus trace dans le jeune vin, lequel paraît alors d'autant plus acide. Il n'en est pas de même avec les vins de choix. Quand le moût contient 30 pour 100 de sucre ou plus, il reste du sucre non fermenté, — soit par suite de fermentation insuffisante, soit parce que la grande quantité d'alcool développé empêche la continuation de la fermentation, — de sorte que les vins qui en proviennent sont plus agréables au goût et surtout moins acides.

Le brasseur peut, par la préparation et la concentration auxquelles il soumet la drèche, donner à la boisson qu'il fabrique tous les éléments qu'elle doit avoir. Il n'en est pas de même avec le vigneron; celui-ci doit accepter son moût tel que la nature le lui donne, et il arrive que le moût provenant d'une même vigne diffère en certaines années de 12 à 24 pour 100 dans son contenu en sucre; sa capacité en acides peut aussi varier de 5 à 12 pour 1000.

La composition des vins est donc très-inconstante et il peut arriver qu'un vin contienne 12 pour 100 de sucre et 14 pour 1000 d'acide et qu'il soit à peine buvable. Pour faire avec un tel moût du vin buvable ou pour donner meilleur goût au vin déjà fait, on met en usage les procédes suivants :

### I. — La chaptalisation.

Ce procédé, qui porte le nom du chimiste français Chaptal, son auteur, consiste, d'après certains calculs que nous ne détaillerons pas ici, dans la soustraction de l'excès d'acide (au moyen de marbre blanc réduit en poudre) et l'addition d'une certaine quantité de sucre de canne (on remplace quelquefois ce dernier par du sucre d'amidon). Le vin, ici, n'est donc pas augmenté; il devient plus pauvre en acide, plus riche en alcool et, selon le cas,

en sucre. La chaptalisation, selon Beyse, se pratique beaucoup en France, pour la fabrication des vins de crûs, surtout des vins de Bourgogne; elle s'adapte bien aux vins à bouquet fin, dont elle n'altère pas la propriété et dont elle relève plutôt le goût.

### II. — La gallisation.

Ce procédé est ainsi nommé d'après son inventeur, le docteur Ludwig Gall. Il a aussi pour but une réduction des acides libres et l'élévation du contenu alcoolique ; mais il produit en même temps une augmentation assez considérable du vin lui-même. Gall admet que pour donner un bon vin, le moût doit avoir une composition définie en sucre, eau et acides libres; il ne considère pas que les éléments constitutifs seuls ne forment pas le moût.

Ici aussi, on se guide pour les quantités relatives d'après des calculs bien établis. Si on admet qu'un moût de bonne qualité doive contenir 20 pour 100 de sucre et 0.5 pour 100 d'acides libres et que celui que l'on veut traiter ait 10 pour 100 de sucre et 1 pour 100 d'acides, le mélange suivant donnera le résultat désiré :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pour........ | $100^{kgr}$ | de moût | $1^{kgr}$ | d'acides | $10^{kgr}$ | de sucre |
| On ajoute.... | 70 | d'eau | 0 | — | 0 | — |
| — | 30 | de sucre | 0 | — | 30 | — |
| Ce qui donne | $200^{kgr}$ | de moût | $1^{kgr}$ | d'acides | $40^{kgr}$ | de sucre |

ou bien :

Dans $100^{kgr}$ de moût $0.5^{kgr}$ d'acides $20^{kgr}$ de sucre

Si les proportions ne sont pas bien conservées, le but n'est pas atteint, et si encore, comme il arrive souvent, on se sert de sucre d'amidon impur et mal travaillé, la gallisation ne donne que du barbouillage.

### III. — La petiotisation.

Ce procédé a été introduit par un propriétaire bourguignon, par Petiot. Il consiste à laisser fermenter plusieurs fois, jusqu'à cinq fois, les raisins pressurés avec de l'eau sucrée. Le vin préparé ainsi est moins acide que le vin de moût pur; mais en ce qui concerne le contenu alcoolique et surtout le bouquet, il n'en approche pas.

On peut conclure de là que les raisins pressurés contiennent encore bien des substances inconnues aujourd'hui, que le pressurage le plus énergique ne fait pas passer dans le moût, mais qui se dissolvent par la fermentation et contribuent à la formation du bouquet. Tous ces différents produits sont ensuite transvasés ensemble.

En France, la petiotisation est mise en pratique sur une grande échelle, et c'est seulement par ce procédé que l'on peut arriver à fabriquer l'énorme quantité de vins de Bordeaux à bon marché que l'on trouve aujourd'hui dans toutes les parties du monde.

Selon Beyse, les vins fabriqués d'après cette méthode ont des avantages nombreux : ils sont chauds, de belle couleur, excitants, d'un riche fumet, de grande consistance; ils sont promptement bons à mettre en bouteilles et ne sont sujets à aucune maladie.

Tout ce que nous avons dit de la gallisation s'applique aussi à la petiotisation quand le sucre employé est du sucre d'amidon impur et mal préparé.

Comme on peut le voir, Gall ainsi que Petiot se servent de sucre d'amidon. Ce dernier se fabrique en grandes quantités; on y emploie de l'amidon et des acides. Le sucre ainsi obtenu n'est pas pur et a le grand désavantage de ne pas être facilement purifiable par la cristallisation, comme l'est le sucre de canne; il lui reste toujours beaucoup d'impuretés, en partie impropres à la fermentation.

D'après Mohr, le sucre d'amidon ou de fécule contient souvent de 30 à 40 pour 100 de ces substances non fermentescibles.

C. Schmidt et Neubauer, qui ont examiné plusieurs sortes de sucres du commerce, ont trouvé environ 12 à 20 pour 100 d'humidité et 14 à 24 pour 100 de substances non fermentescibles. Ils ont aussi trouvé dans la liqueur fermentée non filtrée des parties de consistance sirupeuse ayant un goût véritablement repoussant; ces parties se retrouvent natu-

rellement dans le vin. Il faut encore songer ici, comme pour la bière et la mélasse de fécule (voir bière et sucre de fécule), à la présence possible de l'arsenic.

Telles sont les craintes que peuvent faire naître l'emploi du sucre d'amidon tant qu'il n'est pas livré pur par les fabricants.

Le sucre de canne diffère essentiellement, sous ce rapport, du sucre de raisin du commerce; par sa grande pureté et son aptitude à la fermentation, il se distingue à peine du sucre contenu dans le moût de raisin.

Peut-on modifier un moût naturel au moyen d'une des méthodes mentionnées plus haut?

Cette question est de grande importance.

On n'arrivera jamais, avec de mauvais raisins, à faire artificiellement un vin de la valeur du Rauenthaler ou du Johannisberg; mais la question se présente différemment pour les mauvaises années; elle se confond alors avec celle-ci :

Peut-on fabriquer du vin artificiel ou des boissons semblables au vin, tels que vins mousseux, vins de fruits, etc.?

La réponse serait ici : Oui, même si ce n'était que conditionnellement.

Un vin qui, contenant 12 pour 100 de sucre et 14 pour 1000 d'acides, serait imbuvable, peut devenir parfaitement supportable par la gallisation ou la petiotisation bien conduite.

La raison qui donne à ces *méthodes d'amélioration* leur mauvaise réputation, c'est qu'elles se font le plus souvent dans le plus grand secret, la nuit, avec de très-mauvais matériaux, sans aucune connaissance chimique et sans avoir fait au préalable les calculs nécessaires; les produits ainsi obtenus sont alors vendus comme vins naturels sous les noms les plus éclatants; les conséquences de leur usage sont souvent des malaises de toutes sortes.

Celui qui veut fabriquer des vins artificiels devrait le dire ouvertement et honnêtement et ne pas les offrir pour autre chose que ce qu'ils sont; il devrait s'instruire dans les connaissances chimiques nécessaires, ne se servir que des matériaux les plus purs et employer ces derniers en quantités suffisantes. Il pourrait alors se faire que le goût du consommateur se fît à ces vins, aussi bien, par exemple, qu'au vin de Champagne qui, lui, est toujours un produit artificiel.

Comme vin, dans le sens ordinaire du mot, on n'entend que le produit de la fermentation du suc de raisin, et c'est ce que l'acheteur a toujours en vue.

Le sucre, l'eau et les acides, ainsi que nous venons de le démontrer, ne font pas seuls le moût, et ni la gallisation, ni la petiotisation ne prennent tous ces éléments en considération. Les matières extractives du moût, qui sont certainement de grande importance, sont diminuées dans leur proportion par l'augmentation considérable d'eau qu'exigent ces procédés; elles sont remplacées par les éléments de mauvaise qualité et infermentescibles du suc de raisin du commerce.

Les substances minérales, les phosphates, les sels de potasse, d'une importance si essentielle, sont aussi considérablement diminués dans le vin artificiel.

Il faut donc faire une différence entre le vin et le vin artificiel : le consommateur doit savoir ce qu'il boit et être en position, s'il le désire, de se procurer un vin naturel. Si cette considération est importante pour l'homme en bonne santé, combien plus l'est-elle pour le malade, qui trouve souvent dans l'usage du bon vin une médication préférable et plus profitable que dans l'usage prolongé de médicaments proprement dits.

Là où, sous certaines conditions, nous admettons l'amélioration des vins, ce n'est qu'à l'aide du sucre de canne ou de betterave bien pur et des substances destinées à la neutralisation des acides. On a récemment recommandé aux producteurs la glycérine, sous les noms les plus divers, comme addition au vin et même comme remplaçant du sucre. Les raisons que nous avons données à propos de la bière font paraître ici ce procédé tout à fait inadmissible; il en est de même des éthers et des essences, qu'on ajoute à des vins de qualité médiocre pour leur donner l'arome qui leur manque,

Quant à ce qui concerne la coloration des vins, on se sert, la plupart du temps, de couleurs végétales innocentes; mais, et surtout dans la transformation de vin blanc en vin

rouge, le consommateur est porté à croire qu'il achète une marchandise autre que celle qu'il voit réellement. On le trompe, et cette faute est des plus préjudiciables quand il s'agit de vin rouge naturel, dont l'action réparatrice doit être appliquée à des enfants, des vieillards ou des convalescents. Cette manipulation, peu honnête, devient tout à fait dangereuse quand les couleurs employées, comme, par exemple, la fuchsine, contiennent de l'arsenic ou quelque autre substance toxique.

A part le soufrage des tonneaux, tous les moyens de conservation, tels que l'acide salicylique et autres analogues, sont dangereux; on ne connaît pas encore suffisamment l'étendue de leur action pour ne pas les rejeter, surtout si nous considérons que la pasteurisation nous offre un moyen excellent et tout à fait sans danger pour la conservation du vin, moyen qui rend tous les autres superflus. Il consiste à chauffer le vin jusqu'à 60 degrés dans des tonneaux imperméables à l'air.

Nous devons encore mentionner les procédés frauduleux de certains marchands qui, avec de l'alcool, de l'acide tartrique, du tannin, du sucre de raisin, de la glycérine, des éthers, des essences et de l'eau, fabriquent une boisson qui ne contient pas un atome de suc de raisin et qu'ils vendent sous le nom de vin. Il y a même des maisons de commerce qui offrent ouvertement dans leurs prospectus les succédanés pour la falsification du vin et qui envoient, sur demande, des imprimés donnant la manière de préparer tous ces mélanges.

Quoi qu'on ne puisse pas défendre la fabrication de ces mélanges, quand toutefois ils ne sont pas délétères, — car on vend bien aussi du punch et des boissons analogues, il semble cependant inadmissible de vendre ces produits comme du Vin.

**Résumé.**

1° Le nom de vin, tout simplement, ne doit être donné qu'à la boisson préparée, sans aucune addition, par la fermentation alcoolique du suc de raisin.

2° La préparation du vin, d'après les méthodes connues sous le nom de chaptalisation, de gallisation, de petiotisation, est permise, sous la condition, cependant, que ce vin ne soit pas vendu comme vin naturel et qu'il porte un nom qui le fasse connaître, ainsi que la méthode qui a servi à sa préparation.

L'emploi de sucre d'amidon, contenant des substances délétères, n'est pas admissible dans la chaptalisation, la gallisation et la petiotisation.

*N. B.* — La preuve chimique de la chaptalisation, de la gallisation et de la petiotisation ne peut être faite directement que quand du sucre d'amidon renfermant des substances impures, non fermentescibles, a été employé.

Si on s'est servi de sucre d'amidon pur ou de sucre de canne, on ne peut obtenir la preuve de ces procédés qu'indirectement et pas toujours avec sûreté.

3° La transformation du vin blanc en vin rouge doit être considérée comme un procédé calculé pour vendre un certain produit sous une apparence qui n'est pas la sienne. Quand on se sert de matière colorante nuisible, le procédé devient dangereux. La preuve chimique de la coloration du vin avec des matières colorantes étrangères peut toujours être fournie.

4° Il ne doit pas être permis d'ajouter au vin, pour lui donner l'apparence d'une qualité supérieure, des éthers, des essences, de la glycérine et d'autres substances analogues. Avec des substances délétères, ces manipulations deviennent dangereuses. On peut, en général, acquérir la preuve de ces falsifications.

5° L'addition au moût ou au vin de gypse, d'alun ou de sels de plomb est dangereuse. La preuve de ces additions est toujours facile à obtenir.

6° Nous recommandons la pasteurisation pour la conservation du vin. Le soufrage des tonneaux ne peut être permis que dans de certaines limites et avec l'emploi de soufre libre d'arsenic.

(Pour l'acide salicylique, voyez la bière.)

7° Les liquides livrés jusqu'ici au commerce sous le nom de Vin et fabriqués avec de l'eau, de l'esprit de vin, du sucre, du tartre, des éthers, des essences odorantes, ne devraient pas (qu'il soit ajouté à ces mélanges du vin ou non) être vendus comme vin; ils devraient porter un autre nom qui les distingue.

## IX. — Café et Thé.

Le café et le thé sont des substances dont l'usage s'est aujourd'hui répandu partout.

*Café.* — On nomme café la boisson que l'on obtient par l'infusion des graines de la plante au café (*coffea arabica*), écossées, rôties et mises en poudre. On doit attribuer l'usage général qu'on en fait, ainsi que ses effets sur l'organisme, à une certaine substance narcotique qui y est contenue, la caféine (la théine), en combinaison avec de l'acide tannique et une huile volatile qui lui donne son arome.

Les graines de café se trouvent dans le commerce :

1° Entières et non brûlées;

2° Entières et brûlées;

3° Moulues et brûlées.

Le café est soumis à de nombreuses falsifications. On trouve tout d'abord le café brut mélangé, le plus souvent pour en augmenter le poids, à du gros sable qui en a la couleur.

Certaines fabriques spéciales font, avec de l'argile ou d'autres pâtes, une imitation plastique des grains de café encore verts, dont la ressemblance au vrai café est surprenante. On trouve ces produits frauduleux mêlés au café en quantités quelquefois considérables.

Les graines non rôties sont aussi soumises à bien des colorations. Il y a même des fabriques spéciales qui font ce commerce en gros. Les couleurs qu'elles emploient sont : le jaune de chrome (chromate de plomb), plusieurs espèces d'ocre, du curcuma, du bleu de Berlin, de l'indigo, etc. Le jaune de chrome a la préférence sur les autres couleurs, comme adhérant mieux aux graines. On cherche aussi à donner une nuance plus foncée au café en le roulant dans des tonneaux avec du plomb.

Ces deux dernières manipulations pouvant provoquer l'absorption de plomb dans l'organisme sont particulièrement dangereuses.

Le procédé de coloration le plus innocent consiste dans le ralentissement du rôtissage des grains; mais il est cependant peu en usage, car il a pour résultat une diminution de poids du café.

Nous ne devons pas oublier de mentionner ici que l'acide viridinique, que, dans certaines circonstances, on trouve dans des grains colorés en vert, a donné lieu dans le public à des craintes de falsification qui, jusqu'ici, n'ont pas été justifiées.

C'est la vente du café brûlé et en poudre qui offre le champ le plus vaste pour la fraude. On fait aussi des imitations de café en grains, soit au moyen de l'argile et de sucre brûlé, soit avec de la pâte de farine. Du café rôti et moulu est souvent mélangé avec du marc; ce marc est fourni par les hôtels des grandes villes ; à Vienne, particulièrement, on le tire des grands cafés. Le café moulu se mélange encore avec du sucre brûlé et un grand nombre de graines et de racines rôties et pulvérisées des plantes les plus variées, du seigle, des blés, des pois, des haricots, des noyaux de dattes, des glands, des racines de poirée, des racines de chicorée, des betteraves, des graines du *Cassia occidentalis*, etc. On y trouve aussi des substances minérales, par exemple du rouge de Venise. En Angleterre, on a employé pour falsifier le café du foie d'animaux pulvérisé.

On démontre facilement toutes les falsifications énumérées ci-dessus.

*Thé.* — Le thé s'obtient des feuilles séchées et grillées du *Thea chinensis*.

Pour la préparation du thé, on verse simplement de l'eau chaude sur les feuilles. L'action bienfaisante du thé sur l'organisme est due à la théine (caféine), l'huile aromatique et le tannin qu'il contient.

Le thé se trouve dans le commerce sous les noms les plus variés. On en distingue cependant deux groupes principaux : le thé noir et le thé vert. Tous les thés proviennent d'une seule et même plante ; les différences qu'ils présentent dépendent du sol, du climat, de l'âge des feuilles et des soins qu'on leur donne.

Le thé est l'objet de falsifications très-étendues.

On prétend que le thé qui parvient en Europe a déjà servi en Chine et qu'il est privé de la meilleure partie de son arome, ou, tout au moins, que les Chinois mêlent au thé qu'ils préparent pour l'exportation les feuilles épuisées de celui dont ils ont déjà fait usage. On remplace l'arome perdu par des parfums étrangers ; il faut remarquer, du reste, à ce propos, qu'on aromatise bien des sortes de thé non falsifiées avec les feuilles de certaines plantes : le *chlorantus inconspicuus*, l'*olea fragrans*, le *gardenia florida*, le *jasminum sambac*.

On sait que de grandes maisons de commerce russes introduisent dans la circulation du thé qui a déjà servi. On a aussi accusé l'Angleterre de manœuvres semblables.

On colore souvent le thé : le noir avec du graphite, le vert principalement avec du bleu de Prusse et du curcuma. Dans certains cas, on saupoudre encore les feuilles ainsi colorées avec du talc, de la terre à porcelaine, etc., pour leur donner l'apparence blanchâtre particulière à certaines sortes de thé. Souvent aussi, on ajoute au thé, pour en augmenter le poids, des quantités considérables de marc, de poussière de thé, contenant eux-mêmes de forts mélanges de substances minérales de toutes sortes.

On mélange les feuilles d'autres plantes avec le thé, par exemple les feuilles de frêne, de sureau, d'aubépine, d'églantine, de saule, d'orme, etc. Pour leur donner la coloration des feuilles de thé, on est obligé d'y ajouter des teintures ; cela s'est fait, dans quelques cas qui ont été démontrés, avec des couleurs toxiques, par exemple des sels de cuivre. Le thé subit généralement ces falsifications avant qu'il n'arrive en Allemagne. Les Chinois les pratiquent, — nous en avons les preuves, — à un degré élevé. Il paraîtrait même, d'après Robert Farlane, que tout leur thé d'exportation est coloré artificiellement et saupoudré de plâtre.

Il faut se défier, et avec raison, du thé empaqueté dans le plomb. On a prouvé que ce dernier gagne et se retrouve dans le thé.

Le laboratoire de la Commission sanitaire impériale, ainsi que d'autres laboratoires, a eu l'occasion de montrer du plomb dans plusieurs sortes de thé.

Ces falsifications peuvent, dans tous les cas, se reconnaître, soit avec le microscope, soit au moyen de l'analyse chimique.

En Angleterre, le thé et le café sont soumis, aux douanes, à l'examen chimique, et l'entrée dans le pays est seule permise aux marchandises non falsifiées.

**Résumé.**

1° Le mélange du café en grains ou du café brûlé et moulu, avec du sable, des grains d'argile, de la chicorée, du marc, du blé rôti et de graines et de racines brûlées, énumérées plus haut, n'est pas dangereux pour la santé, mais diminue la valeur de cette substance.

2° La coloration du café en grains est très-souvent délétère. De toutes manières, elle est destinée à donner à la marchandise falsifiée l'apparence de celle de meilleure qualité.

3° La coloration des feuilles de thé et leur saupoudration avec du talc, du plâtre, etc., sont, dans certaines circonstances, délétères et toujours calculées pour donner à la marchandise une apparence trompeuse.

4° La vente de thé ayant servi comme thé frais, ou la vente de feuilles d'autres plantes sous le nom de thé, doit être considérée comme vente de marchandises sous une appellation frauduleuse.

5° L'emballage du thé dans des feuilles de plomb ou dans des feuilles de zinc contenant beaucoup de plomb est délétère.

On peut toujours montrer l'existence des mélanges et des colorations que nous venons de citer.

X. — CHOCOLAT.

L'amande du cacao, fruit du *théobroma-cacao,* contient environ de 43-53 pour 100 de beurre de cacao, 10-18 pour 100 d'amidon, 13 pour 100 de matières albuminoïdes, et 1.5 pour 100 d'un alcaloïde riche en azote, la théobromine, qui, dans son action sur l'organisme, est assez semblable à la caféine (théine). Le chocolat est une substance alimentaire importante, dont l'effet tonique sur le système est des plus favorables. Il se prépare avec les amandes du cacao écossées et écrasées à une chaleur modérée, puis additionnées de sucre et d'épices, selon la qualité de la substance que l'on veut produire.

Le chocolat du commerce se vend à des prix extrêmement variables. Les qualités les plus chères sont vraiment composées des matières mentionnées plus haut; mais dans les qualités à meilleur marché, les parties précieuses du cacao sont remplacées par des substances inférieures. La connaissance de cette substitution est rendue difficile, pour le consommateur, à cause des substances odorantes et de goût relevé que contiennent ces chocolats, et c'est souvent dans ceux que l'on trouve dans le commerce sous le nom de chocolat à la vanille ou chocolat parfumé que se trouvent les falsifications dont nous allons parler. Quant aux substitutions elles-mêmes, elles sont essentiellement de deux sortes : comme il s'agit constamment de diminuer la quantité de cacao, dont le prix est toujours élevé, on se sert aussi des écosses de cacao qui ont peu de valeur; en place du beurre de cacao on prend des graisses animales, par exemple de la graisse de mouton et de veau, quelquefois aussi des graisses végétales, de l'huile de sésame, par exemple; il faut alors que la quantité d'amidon que contiendrait le cacao, à part son beurre, soit remplacée par de l'amidon provenant d'une autre source, mais on s'est souvent servi, au lieu d'amidon, de farine (surtout brûlée), de riz, même de dextrine et de gomme. On prend aussi souvent de la farine de haricots, peut-être pour remplacer en même temps la matière albuminoïde du cacao. Ces substitutions entraînent alors la coloration du produit, dont l'apparence ne serait pas, sans cela, suffisamment engageante pour l'acheteur. Il faut encore remarquer que les prétendus chocolats à la vanille ne contiennent souvent pas de vanille, et qu'en place de vanille ou de vanilline, dont l'usage se répand de plus en plus, on se sert de substances aromatiques de prix moins élevé, de baume du Pérou, de baume de tolu, de storax et même de résine de benjoin.

Il y a peu à dire, au point de vue hygiénique, contre l'emploi de ces substances pour la fabrication du chocolat de bas prix; seulement, le fabricant et le détaillant de produits ainsi fabriqués devraient marquer leurs marchandises, de manière que l'acheteur pût les reconnaître et les distinguer du chocolat entièrement fait de cacao, et qu'il pût aussi connaître les épices employées, ce que le marchand considère ordinairement comme secret de fabrique.

Malheureusement, on ne s'en est pas tenu au remplacement du cacao par des substances de valeur moindre, mais non nuisibles. On a ajouté au chocolat, évidemment pour augmenter son poids, des matières appartenant à un ordre tout différent : du carbonate de chaux, de l'ocre de fer, etc. Ces deux dernières substances ne sont pas toxiques, mais leur présence en grande quantité dans le chocolat en diminue la valeur nutritive et il devient très-indigeste. Un tel chocolat est non-seulement une fraude commerciale, mais encore un danger probable pour la santé.

On peut facilement démontrer la présence de substances mises en usage pour remplacer le cacao, ainsi que celles qui sont calculées pour augmenter le poids du chocolat, soit par le microscope, soit par l'analyse chimique.

**Résumé.**

1° On ne doit comprendre, sous le nom de *chocolat,* qu'un produit préparé avec l'amande du cacaotier, dépouillée de son enveloppe, du sucre et différentes épices.

2° On prépare des chocolats de qualité inférieure en ajoutant aux substances que nous avons nommées de l'amidon, de la farine, de la graisse de mouton, de l'huile de sésame, les écosses du cacao et d'autres substances analogues. Ce n'est pas au point de vue hygiénique que nous condamnerons ce procédé; nous dirons cependant que le consommateur devrait être renseigné, par une marque particulière, sur la qualité du chocolat qu'il achète.

3° On fabrique aussi du chocolat dans lequel se trouve mélangé du carbonate de chaux, de l'ocre et d'autres substances analogues indigestes et, par conséquent, délétères. Des mélanges de ce genre sont inadmissibles.

4° Une partie des falsifications mentionnées au n° 2 est difficile à démontrer; celles du n° 3 se prouvent plus facilement.

### XI. — Eaux minérales artificielles. — Eau de seltz. — Limonade gazeuse.

L'impureté du sol et des cours d'eau dans les grandes villes, causée par la présence de substances organiques en décomposition, et la qualité de plus en plus mauvaise des eaux potables, qui en est la conséquence, ont puissamment contribué au développement de l'industrie des eaux minérales artificielles. Beaucoup de personnes se servent de ces eaux, croyant se prémunir contre les maladies que pourrait provoquer l'usage d'eau de mauvaise qualité. L'immunité qu'ils croient acquérir ainsi est illusoire. Il y a bien quelques fabriques qui se servent, pour faire leurs eaux, d'eau distillée ou au moins d'eau naturelle de pureté non douteuse; mais, dans la plupart des cas, on se sert d'eau de fontaine ou de rivière que l'on sature d'acide carbonique avec ou sans addition de sel de cuisine et de soude. Ces principes n'ont aucune influence sur les matières délétères que peut contenir l'eau.

Non-seulement le consommateur n'est pas protégé contre la mauvaise eau naturelle, mais il est encore exposé à absorber les impuretés de toutes sortes qui peuvent y être incorporées, qu'elles proviennent des substances employées ou des ustensiles et appareils servant à la fabrication.

Si l'acide sulfurique ou les autres acides servant à la préparation de l'acide carbonique contiennent de l'arsenic, — et c'est souvent le cas dans la fabrication, de plus en plus habituelle, de l'acide sulfurique avec des pyrites, — l'eau minérale qui contient cet acide carbonique devient arsenicale. De plus, on a, à diverses reprises, trouvé du cuivre et du plomb dans les eaux minérales artificielles. Le cuivre provient, comme l'ont prouvé plusieurs cas récents, de l'étamage défectueux des appareils de cuivre servant à leur fabrication et à leur conservation, et le plomb, de l'usage de conduits également défectueux. Ce dernier métal souille surtout les eaux conservées dans des *siphons,* quand ces appareils sont garnis soit d'étain riche en plomb, soit de plomb.

Chatin a observé que de l'eau minérale artificielle conservée dix jours dans un siphon avait absorbé une quantité de plomb telle qu'elle présentait au goût une astringence désagréable.

Tout ce que nous avons dit des eaux minérales artificielles s'applique aux limonades gazeuses.

D'après ce qui précède, on pourrait croire que la falsification intentionnelle des eaux minérales et de la limonade gazeuse est assez peu probable. Il semblerait cependant que, à cause des influences délétères que peuvent exercer ces eaux, soit par ignorance, soit par négligence de la part des fabricants, le besoin d'ordonnances régissant ces fabriques se fait sentir. On ne sévirait par l'organe de la police sanitaire qu'après législation; mais alors toute contravention à la loi serait sévèrement poursuivie.

La preuve chimique des impuretés contenues dans les eaux minérales artificielles s'obtient avec certitude, que ces impuretés proviennent des matériaux ou des appareils en usage.

Dans la recherche de substances délétères provenant de l'eau employée, l'analyse chimique se heurte aux mêmes difficultés qu'offre la recherche, dans l'eau naturelle, de matières non encore suffisamment connues.

**Résumé.**

1° Les eaux minérales artificielles ont une composition très-différente, variant selon la nature des eaux naturelles qu'elles ont à imiter. Beaucoup de ces eaux, et particulièrement celles connues dans le commerce sous les noms de soda et d'eau de seltz, sont tout simplement des solutions d'eau de fontaine ou d'eau distillée avec de l'acide carbonique, additionnées de petites quantités de soda ou de sel de cuisine.

La limonade gazeuse est une solution d'eau saturée d'acide carbonique sous la pression de plusieurs atmosphères et dans laquelle on a ajouté de l'acide tartrique ou de l'acide citrique.

2° Les eaux minérales artificielles, ainsi que la limonade gazeuse, peuvent se trouver souillées par :

*a.* — De l'arsenic et différents acides minéraux (acides salins, acide sulfurique, etc.) provenant des matières employées pour la préparation de l'acide carbonique par des fabricants négligents;

*b.* — Du cuivre et du plomb provenant d'appareils défectueux employés à la préparation et à la conservation de ces eaux;

*c.* — Les matières délétères se trouvant déjà dans l'eau, quand de l'eau impure est employée à la fabrication des produits artificiels.

3° Toutes ces impuretés se démontrent par l'analyse chimique; celles comprises dans les paragraphes *a* et *b* facilement, celles au paragraphe *c* un peu plus difficilement, mais cépendant avec une certitude suffisante.

4° Il est préjudiciable d'introduire dans le commerce des eaux minérales artificielles ou de la limonade gazeuse dans l'état impur que nous venons de décrire.

5° Quiconque vend de l'eau minérale artificielle pour de la véritable, trompe le consommateur sur la qualité de l'eau qu'il achète.

## XII. — Pétrole.

Vu l'extension qu'a trouvée le pétrole comme substance d'éclairage et, dans ces derniers temps, comme combustible, il serait à souhaiter qu'il fût aussi soumis à un contrôle légal, tant à cause du danger d'incendie qu'offrent les huiles inférieures du commerce, qu'en raison des nombreux et fréquents accidents qu'elles occasionnent.

Le pétrole brut est un mélange de carbures d'hydrogène dont les points d'ébullition et les poids spécifiques varient considérablement. Il est vrai que toutes les parties constituantes de ce corps sont combustibles, mais quelques-unes seulement sont propres à l'éclairage. Pour obtenir ces dernières, on soumet le pétrole brut à une raffination, qui varie selon la nature et la consistance de la matière première. Les parties essentielles du raffinage sont cependant la distillation fractionnée, le traitement par l'acide sulfurique et le lessivage.

Certains distillateurs soumettent le produit ainsi obtenu à des distillations répétées. Les huiles distillées à la température de 150-250° centigrades et ayant un poids spécifique moyen de 0.800 sont appropriées à l'éclairage et se trouvent dans le commerce sous les noms de pétrole raffiné, kérafine, huile de pétrole, etc.

Une condition indispensable dans ces huiles est qu'à part le poids spécifique qu'on doit exiger, elles soient libres des huiles bouillant aux basses températures, qui se trouvent dans le pétrole but (naphte, essence). Ces dernières s'évaporent déjà à la température ordinaire, et leur vapeur forme avec l'air des mélanges explosifs. Le pétrole ne doit donc pas prendre feu à la seule approche d'une flamme, c'est-à-dire qu'il doit pouvoir atteindre le degré de chaleur que lui transmet une lampe bien construite, par rayonnement et par conductibilité; il ne doit pas non plus s'évaporer de manière à faire craindre une explosion de sa vapeur.

Les conditions que doit présenter du bon pétrole sont les suivantes :

1° Il doit être difficilement inflammable en été, de même que dans les endroits chauds, tels que cuisines, fabriques, etc.

2° Il ne doit pas être inflammable du tout en hiver.

3° Il ne doit pas contenir du soufre ni de ses combinaisons, dont les produits de combustion ont un effet nuisible sur l'organisme.

Il est donc de première importance, dans l'examen du pétrole, de s'assurer de la température à laquelle il émet des vapeurs inflammables (*flashing point*).

D'après les ordonnances en vigueur dans plusieurs États, le pétrole du commerce ne doit point émettre de vapeurs inflammables au-dessous de 38-43° centigrades.

On devrait, en Allemagne aussi, adopter de semblables limites par ordonnance et, afin de rendre le contrôle plus facile, on adopterait un instrument uniforme pour servir à l'examen des huiles.

La mauvaise qualité d'une grande partie du pétrole du commerce a sa source :

1° Dans la falsification du pétrole avec les huiles inflammables à diverses températures, ceci a lieu, soit à cause d'un raffinage défectueux, soit à cause d'un mélange direct avec le bon pétrole;

2° Dans l'insuffisance du contrôle aux lieux d'exportation;

3° Dans le manque de contrôle à son entrée.

D'un côté, les spéculations factices qui ont lieu, surtout quand le marché se trouve serré; de l'autre la concurrence énorme que se font les distillateurs et les grands profits qu'ils peuvent en retirer, encouragent ces derniers à une raffinage insuffisant du pétrole brut; ils y laissent du naphte qui, vendu à part, rapporte de $^1/_4$ à $^1/_5$ moins que l'huile épurée. Les détaillants peu consciencieux falsifient encore l'huile en ajoutant directement au pétrole de bonne qualité des produits bouillant à de basses températures, et pour augmenter le poids spécifique que ce procédé a fait baisser, y ajoutent, en plus, d'autres produits plus lourds bouillant à des températures plus élevées, par exemple de l'huile de houille, qu'on ne trouve nullement dans le pétrole brut.

On trouve encore dans le commerce, sous les noms de gaz liquide, gaz de sûreté, pétroline, septoline, puroline, etc., des huiles ayant pour base les parties les plus volatiles, donc les plus dangereuses du pétrole. On a cru par certains moyens qui, quoique patentés en Amérique, sont cependant sans effet; par exemple par l'emploi d'écorces, de racines, de sels, de pommes, etc., enlever à ces huiles leurs propriétés explosives. Chandler, qui s'est acquis une réputation méritée par ses investigations sur le pétrole, a fait un rapport intéressant au *Department of health* (section de santé) de New-York, dans lequel il blâme énergiquement cette fraude.

Le contrôle, de son côté, laisse beaucoup à désirer. Il existe bien pour tous les États de l'Union une loi sur le pétrole, aux termes de laquelle chaque tonneau de pétrole doit être examiné avant de pénétrer dans le commerce et toute huile développant des vapeurs inflammables au-dessous de 100° Fahrenheit (38° centigrades) rejetée; mais les recherches ont établi que la plus grande partie du pétrole, même de celui qui nous vient du port de Bremer, ne satisfait pas aux exigences de la loi. La méthode dont se servent les inspecteurs américains n'est pas la plus sûre, puisque, d'après la manière d'opérer et dans certaines limites, on rencontre les températures d'inflammabilité les plus diverses. Quand on pense que l'Angleterre et quelques pays limitrophes à l'Allemagne ne permettent la vente que du pétrole dont la bonne qualité est très-évidente, il semble clair que les fabricants, mus seulement par l'avantage pécuniaire, n'enverront leurs marchandises de mauvaise qualité que là où n'existe pas un contrôle légal, et cet endroit est, pour le moment, notre pays. Considérant la grande importation de pétrole en Allemagne, cette fraude est très-lucrative, d'autant plus qu'elle a pour conséquence de rendre moins facile la vente d'huile de bonne qualité.

Nous avons de nombreuses preuves des faits que nous avons cités dans ce qu'on a écrit à propos des investigations sur le pétrole. A part l'expérience acquise par la Commission sanitaire, nous avons encore les conclusions recueillies sur la composition du pétrole du commerce par le *Polytechnikum* de Darmstadt, par l'*Union professionnelle* de Reichenau, près

Zittau, par la *Commission municipale* de Cologne, par la Société contre les falsifications des substances alimentaires, etc., de Leipzig, par M. le docteur Frank, dans ses essais à Charlottenburg, etc.

On a dernièrement essayé plusieurs espèces de pétrole, qui déjà à 13, 15, 22° centigrades émettaient des vapeurs inflammables. De dix-huit espèces analysées, une seule se trouva dans les conditions que nous avons mentionnées plus haut.

A part le danger d'explosion que présente le pétrole de composition défectueuse, il a encore deux autres propriétés qui le rendent à un haut degré dangereux pour la santé.

Il est d'abord démontré et facilement compréhensible qu'un pétrole mélangé avec ces carbures d'hydrogène brûle avec une flamme très-fuligineuse ou ne donne qu'une lumière très-faible. Le danger de l'affaiblissement de la vue, pour ceux qui sont obligés de travailler à la lumière, est donc réel avec une huile pareille. Il faut encore considérer les produits de combustion au point de vue sanitaire, car aucune lampe ne serait capable de brûler complétement ces corps difficilement volatilisables par leur richesse en carbone. L'air contient donc des quantités considérables de suie, d'oxyde de carbone et d'autres produits de la combustion incomplète des carbures d'hydrogène du pétrole qui peuvent devenir délétères. On a, de plus, trouvé de l'acide sulfurique (jusqu'à 2.2 pour 100) dans le pétrole. On emploie l'acide sulfurique pour épurer le pétrole, et il en reste quelquefois. Non-seulement le pétrole impur donne une lumière trouble, mais encore il développe, pendant sa combustion, des vapeurs nuisibles qui provoquent des ophthalmies, etc. Il faudrait aussi qu'un décret fût rendu pour exiger la pureté du pétrole. Il ne faut pas, au point de vue hygiénique, méconnaître la signification de ces procédés, suggérés seulement par le désir du gain. L'importance de ce sujet est comprise depuis longtemps dans d'autres pays. En Angleterre, par exemple, une loi sévère (*The petroleum act*) est en vigueur depuis le 21 août 1871 et embrasse toutes les questions que nous avons soulevées à ce propos.

On peut toujours obtenir la preuve chimique de toutes ces manipulations.

**Résumé.**

D'après ce qui précède, l'emploi, pour l'éclairage, de pétrole insuffisamment épuré ou mélangé avec des parties plus légères ou plus lourdes du produit brut est dangereux.

Comme le public n'est pas en état de reconnaître facilement et, dans tous les cas, les impuretés dont nous avons fait mention plus haut, et que le fait avéré est qu'en Allemagne le pétrole n'est pas suffisamment épuré, il devient nécessaire de faire des lois d'après lesquelles du pétrole bien épuré et de composition exactement spécifiée puisse seul pénétrer dans le commerce pour servir à l'éclairage.

Ces lois régleraient donc la composition du pétrole épuré, ses procédés d'examen et l'inspection de sa vente.

### XIII. — Autres objets usuels.

On sait que l'usage d'étoffes teintes avec des couleurs toxiques ou apprêtées avec des substances délétères a donné lieu à des symptômes alarmants. Il est surtout important de remarquer que pour la fixation des couleurs (surtout de l'aniline) sur les tissus, on se sert d'une certaine quantité d'argile arsenicale ou d'arséniate d'oxyde de fer. On a aussi trouvé des robes de bal, des fleurs artificielles et d'autres objets analogues contenant de l'arsenic.

On teint aussi certaines espèces de laines avec des couleurs délétères organiques et inorganiques; ces laines, venant en contact avec la peau, provoquent alors des inflammations locales.

Quant à ce qui concerne les papiers à couleurs voyantes, les tapis, etc., on en trouve encore beaucoup dans le commerce qui ne satisfont pas aux exigences de l'hygiène. Beaucoup de papiers contiennent des combinaisons de cuivre, de plomb et d'arsenic. Ces dernières ont leur origine, pour la plupart, dans les débris de vieux papiers teints qui servent à la fabrication. Nous en dirons autant des cartes de visite blanches qui contien-

nent souvent du blanc de saturne, souvent aussi de l'oxyde de zinc. La quantité de combinaisons métalliques délétères que l'on trouve dans le papier est, il est vrai, souvent minime; cependant, il est des cas où cette minime quantité peut avoir des conséquences nuisibles.

L'emballage des substances alimentaires avec du papier coloré réclame une attention particulière. L'emploi, dans ce but, de tout papier teint de couleurs délétères devrait être avant tout évité. On trouve encore dans le commerce des abat-jour et des grilles (entourages) à pots de fleurs peints en vert arsenical; les pains à cacheter contiennent aussi de fortes proportions d'arsenic. Le papier à mouches arsenical est aussi très-répandu; en Prusse, il doit porter le cachet bien connu du poison, et seuls les pharmaciens peuvent le vendre, contre une ordonnance motivée. Il reste encore à savoir si cette mesure est suffisante pour protéger contre les accidents.

Il est aussi à souhaiter que, pour la fabrication du *linge en papier,* on n'emploie que des matériaux inoffensifs.

Les tapis et les stores, qui contiennent souvent de fortes quantités d'arsenic, demandent aussi une attention spéciale; les phénomènes qu'ils peuvent provoquer n'ont pas seulement pour cause le mouvement de l'atmosphère ambiante, porteur de poussières arsenicales, mais encore la formation continue d'hydrogène arsénié, gaz extrêmement dangereux.

Le contenu arsenical ne se trouve pas toujours indiqué ici par la couleur verte, on peut le rencontrer avec toutes les couleurs possibles. La couleur verte arsenicale (vert de Schweinfurt) s'adapte particulièrement bien pour les fonds, parce qu'elle se laisse très-facilement recouvrir. On imprime donc des tapis à fonds ainsi colorés avec d'autres couleurs vertes et jaunes d'un ton plus mat pour dissimuler toute apparence de danger. Des tapis rouge foncé contiennent aussi souvent beaucoup d'arsenic.

On peut d'autant mieux se dispenser de l'usage des couleurs toxiques, que l'industrie nous offre des teintures qui, tout en étant innocentes, dépassent les premières en force et en vivacité. Comme il se trouve cependant quelquefois, et accidentellement, une petite quantité de matières impures, on pourrait établir par la législation quelle quantité d'arsenic serait admissible dans les tapis et rouleaux.

Les jouets d'enfants méritent une mention spéciale.

Malgré les défenses renouvelées faites à ce sujet, il se trouve encore beaucoup de jouets peints avec des couleurs délétères. Le danger de ces colorations est encore augmenté par le fait que ces objets abandonnent leurs couleurs à la moindre humidité.

Il faut rappeler tout particulièrement que l'on trouve aussi des boîtes de couleurs, contenant des couleurs minérales toxiques et qui, par leur bas prix, sont très-répandues. Ce fait est plus significatif encore si nous remarquons que les enfants ont la fâcheuse habitude de mouiller leur pinceau avec la salive, au lieu de se servir d'eau, et de porter constamment la couleur aux lèvres.

Dans l'habillement des poupées se trouvent aussi des couleurs toxiques, surtout de l'arséniate d'oxyde de cuivre (vert de Schweinfurt).

D'après les lois sanitaires en Autriche, on ne peut employer pour la peinture des jouets d'enfants aucune couleur contenant de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du cuivre, du cadmium, du cobalt, du nickel, du mercure (excepté le cinabre pur), du zinc ou de la gomme-gutte.

Dans la fabrication de la vaisselle et des ustensiles métalliques de ménage, on emploie le vernis et l'émail. On les fait souvent avec des matériaux contenant du plomb. Quand le vernis et l'émail sont de première qualité, ils résistent à l'influence dissolvante des acides dilués et autres substances mises en contact immédiat avec eux.

L'emploi du plomb n'est cependant pas sans danger. On a observé des cas d'empoisonnement saturnin par l'usage d'ustensiles mal vernis ou mal émaillés. On peut, du reste, faire du vernis ou de l'émail de bonne consistance sans se servir de plomb.

Il est dangereux de se servir d'ustensiles de cuivre non émaillés ou mal étamés, surtout pour la préparation de mets dans lesquels entre un acide, du vinaigre, par exemple; une

légère couche d'oxyde suffit, dans ce cas, pour dissoudre du cuivre. Le métal qui sert à l'étamage contient souvent du plomb. Cette circonstance qui peut permettre au plomb d'arriver dans les aliments doit attirer notre attention.

Il serait donc désirable de se dispenser de l'usage d'ustensiles de cuisine en cuivre ou en laiton non étamés. Dans les cas où on ne pourrait pas employer d'ustensiles étamés, il vaudrait mieux se servir de ceux en fer ou en porcelaine. Comme matériel de mortier, le fer et la faïence sont préférables.

La composition connue sous le nom de *métal britannique* n'a pas conservé son unité première. C'était d'abord de l'étain et de l'antimoine; maintenant elle contient souvent du plomb.

Ce n'est pas sans importance, vu l'extension que ce métal a prise dans la fabrication des ustensiles de ménage. Ces ustensiles s'achètent le plus souvent à bas prix dans les foires. Nous en dirons autant d'un alliage de plomb et d'étain qui, la plupart du temps, ne contient que 50 pour 100 et tout au plus 60 pour 100 d'étain, et que l'on trouve dans les provinces du Rhin et en Westphalie sous la forme de pots à café, assiettes, cuillères, seaux, etc.

On trouve souvent de la vaisselle d'étain, surtout des verres et des cuillères à café, recouverte, pour lui donner de l'apparence, d'une peinture métallique. Cette peinture superficielle, qui n'est fixée que par une légère couche de vernis, se détruit bientôt par l'usage. Cette vaisselle se rencontre beaucoup, surtout en Bavière.

Les paniers à pain colorés en vert et autres objets analogues sont souvent peints avec du vert de Schweinfurt et devraient être bannis de la cuisine.

Pour tout ce qui concerne la vente des objets de ménage, on ne devrait jamais perdre de vue les considérations hygiéniques.

En s'en tenant au point de vue sanitaire, il paraît tout d'abord nécessaire de décider, par voie législative, quels sont les objets qui, par leurs propriétés délétères, doivent être exclus de la circulation.

Il faudra tout d'abord décider, par des examens appropriés, dans quelle proportion la vaisselle d'étain et les ustensiles étamés peuvent contenir du plomb sans devenir dangereux pour la santé.

*La Commission sanitaire impériale :*

D[rs] Finkelnburg,
Roloff,
Sell.

---

## FABRICATION DU BEURRE FACTICE AUX ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Dans ces dernières années, la fabrication et l'exportation de ce produit ont pris une très-grande extension aux États-Unis, au point même de faire une concurrence redoutable, sur le marché, à toutes les substances de même genre autres que le beurre de qualité supérieure. D'après la correspondance publiée et présentée au Parlement, on voit que plusieurs grandes usines ont été installées à New-York pour la fabrication de l'oléo-margarine, et que l'établissement le plus important, le *Commercial Manufacturing Company*, a une succursale à Londres. Cette Compagnie a le droit exclusif de fabriquer dans l'État de New-York, et il lui a été concédé par l'*American Dairy Company*, qui tient de M. Mège, inventeur breveté du procédé, le privilége de céder en Amérique toutes les licences d'exploitation. Outre les usines de l'État de New-York, on en connaît en activité : deux en Pensylvanie; deux à Baltimore (Maryland); une à Chicago (Illinois); une à Cincinnati (Ohio); et une à New-Haven (Connecticut). La *Commercial Manufacturing Company* est, toutefois, la plus importante de toutes, car, après avoir commencé ses opérations en 1876, elle

est arrivée jusqu'à convertir en beurre 500,000 livres anglaises (1) de graisse par semaine. Cette production ne s'est pas toujours maintenue à ce taux, elle a baissé le prix du beurre naturel qui, par suite de la concurrence du produit factice, est tombé jusqu'à 1 fr. 15 la livre. Pendant les deux dernières années, la quantité de graisse transformée en beurre d'oléo-margarine par la Compagnie en question a été, suivant des documents officiels, de 200,000 livres par semaine, qui donnaient 80,000 livres d'huile et de beurre. Le produit huile ou oléo-margarine était de 75 pour 100 ou de 60,000 livres par semaine, et il était totalement exporté en barils ou tonneaux sous cette désignation, mais quelquefois sous celle de *graisse de beurre* ou simplement *d'huile*. Il suit donc que cette Compagnie exporte annuellement 3,000,000 de livres, quantité égale à celle que produisent tous les autres fabricants réunis du pays; de sorte qu'on peut estimer la quantité totale d'oléo-margarine exportée chaque année des États-Unis à environ 6,000,000 de livres.

D'après les constatations du consul anglais à New-York, les chargements des fabriques autres que la Compagnie générale sont à destination de Hambourg, Brême et autres ports allemands, et aussi de Rotterdam, mais non du Royaume-Uni. La *Commercial Manufacturing Company* expédie principalement à Rotterdam, d'où l'huile est envoyée à une place appelée *Oss* et à d'autres villes de Hollande. C'est là qu'on la mélange avec une certaine proportion de lait (pour lui donner la saveur du produit naturel) et des colorants pour la faire ressembler au beurre et qu'on baratte le tout pour le convertir en beurréine. Ce nouveau produit est réexpédié pour la France et l'Angleterre, mais il est difficile de savoir le nom qu'il porte lorsqu'il arrive dans ces pays. Pendant la saison d'hiver, on exporte de New-York et l'huile et la beurréine; cette dernière arrive en Angleterre sous les noms de *beurréine, oléo-margarine, graisse de beurre* ou, peut-être, même de beurre. Ce produit est généralement enfermé dans des barils de 40 litres, précisément comme le beurre, et ils sont eux-mêmes emballés dans des caisses à claires-voies pour les garantir pendant le trajet. On l'expédie aussi en petites mottes d'une livre, couvertes d'une mousseline comme le beurre naturel, et arrangées dans des boîtes pour le transport par mer.

Il existe aussi des fabriques de beurre d'oléo-margarine en France, en Hollande, en Allemagne, en Angleterre et en Irlande, qui occupent des milliers d'ouvriers et qui disposent de capitaux énormes. A Vienne (Autriche), un seul établissement emploie 500 hommes et produit annuellement une quantité de beurre équivalente à celle que fourniraient 30,000 vaches.

Dans un rapport publié dans l'*American Dairyman* du 6 juin 1878, M. John Michels, microscopiste bien connu de New-York, affirme, d'après l'examen microscopique qu'il a fait de l'oléo-margarine, que la graisse des animaux, pendant toute la fabrication de l'huile, n'est jamais soumise à une température de plus de 49° centigrades, et que ces huiles grasses sont, par conséquent, purement liquéfiées ou mises en liberté, et que, manipulées de façon à prendre l'aspect général du beurre, elles se trouvent encore virtuellement à l'état cru lorsqu'elles sont livrées à la consommation. Il suit de là que des germes de maladies (ou leur équivalent de secrétions morbides) et des parasites embryonnaires peuvent être ainsi transportés à l'état vivant dans les organisations de ceux qui font usage de cette substance alimentaire (2).

Le prospectus des Compagnies s'occupant de la fabrication de l'oléo-margarine dit bien qu'on n'emploie exclusivement que la graisse des rognons et des intestins de bœuf; mais M. Michels affirme, dans son rapport, qu'on utilise les déchets de graisse d'au moins un établissement de New-York qui travaille les viandes de porc, et que, vu le succès croissant de l'oléo-margarine, on doit proposer toutes sortes de graisses et même celle d'animaux morts par suite de maladies aux fabricants, qui les achètent, bien entendu, sans se douter de leur origine.

---

(1) La livre avoir du poids = 454 grammes environ.

(2) Le directeur du journal l'*Analyst* prie les expérimentateurs de lui signaler le résultat de leurs recherches à ce sujet, car il déclare que ses analyses personnelles ne lui ont donné rien de semblable.

Le professeur Mott, également de New-York, diffère entièrement de M. Michels; il a fait aussi un examen microscopique de l'oléo-margarine dont nous donnons plus bas les résultats, et vient à conclure que ce produit fabriqué par les procédés de M. Mège n'a rien qui puisse le rendre moins agréable et moins nutritif que le beurre naturel, et qu'il garde cette opinion jusqu'à ce qu'on lui démontre le contraire. Loin de trouver, comme M. Michels, que l'oléo-margarine consiste en « cristaux et tissus d'animaux avec fragments et cellules de caractère suspect, » il trouve, au contraire, qu'elle consiste en globules d'huile excessivement clairs et beaux, semblables à ceux qui existent dans le beurre le plus pur.

Evidemment ces deux expérimentateurs n'ont pas opéré sur des matières de même nature; l'un a examiné de la margarine faite avec des graisses mauvaises, et l'autre, qui est chimiste de la grande Compagnie de New-York, a donné l'analyse de la margarine pure que prétend produire cette Compagnie. Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas à nous occuper des produits falsifiés, et nous nous attacherons simplement à donner quelques détails sur la fabrication de l'oléo-margarine et de la margarine qui sortent de la *Commercial Manufacturing Company* de New-York, la plus puissante de toutes. Nous empruntous ces renseignements au journal *Scientific American.*

Tous les matins, à la première heure, la graisse choisie dans plusieurs abattoirs des environs de la ville commence à arriver à l'usine. Cette graisse, reçue peu d'heures après l'abattage, est et doit être nécessairement fraîche. Après un premier lavage, elle est jetée par morceaux dans de grandes cuves remplies d'eau tiède; tous les morceaux qui sont tachés de sang sont pris à part dans une cuve spéciale pour être soumis à un lavage extra. Après avoir trempé pendant une heure dans l'eau tiède, la graisse est soigneusement lavée à l'eau froide; puis couverte d'eau froide fraîche dans laquelle on la laisse tremper une autre heure. On procède ensuite au triage; les morceaux riches en huile sont soigneusement séparés du reste au couteau et jetés dans une cuve voisine pour subir encore un lavage; les morceaux moins riches en huile sont mis à part dans des baquets pour être transportés à la fonderie de suif. La graisse destinée à la fabrication du beurre est alors minutieusement lavée une troisième fois et puis portée par un élévateur à l'étage supérieur pour être hachée et fondue. Le hachage a pour objet de désagréger le corps graisseux en déchirant les tissus de façon à ce que l'huile puisse se séparer à une basse température. Cette opération est nécessaire pour prévenir le développement de la saveur forte de suif qui résulte de l'action d'une température égale à celle qu'on employait anciennement pour fondre le suif avant la découverte de M. Mège.

La machine à hacher consiste simplement en une série de couteaux à deux tranchants qui sont mis en mouvement dans un cylindre en fer; la graisse, à mesure qu'elle sort complètement désagrégée de la hacheuse, est portée dans les chaudières à fusion, qui sont des chaudrons à enveloppes et entourés d'eau. Cette eau est chauffée par de la vapeur et chauffe, à son tour, la graisse, qui est fondue à une température de 50 à 51° centigrades. Lorsque la fusion est complète, on arrête l'agitateur mécanique, les membranes viennent se déposer au fond, où elles se tassent, et il se forme à la surface une couche mince d'émulsion blanche composée d'eau et d'huile. On enlève celle-ci et l'on décante l'huile jaune clair dans des cuves en bois montées sur roues, qui sont dirigées sur le reposoir et pressoir, où elles séjournent pendant que l'huile se granule par suite de la cristallisation de la stéarine. La fonte demande de deux à trois heures et la granulation douze fois au moins autant de temps; pendant ces opérations, la température de la pièce est maintenue à 29°.45 centigrades.

Cette graisse raffinée est, le plus tôt possible, soumise à une expression afin de lui retirer l'excès de stéarine cristallisée; pour cela, on en fait des blocs de la grosseur d'une brique ordinaire, qu'on entoure d'un linge et qu'on place dans des moules que l'on dispose entre les plaques en fer galvanisé d'une presse hydraulique. Lorsque celle-ci est complétement garnie, on l'actionne peu à peu, progressivement, et l'huile coule fluide jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des gâteaux secs et durs de stéarine que l'on met à part.

On a fait ainsi deux pas importants dans la fabrication du beurre; la graisse, bien lavée, a été d'abord débarrassée de tous ses tissus cellulaires et puis de sa stéarine en excès. On a obtenu une huile couleur d'ambre, parfaitement douce et qui, substantiellement, est la même que l'huile du beurre. Cette huile, ou oléo-margarine, lorsqu'elle est refroidie, a une teinte légèrement jaune, fond dans la bouche comme le beurre et possède un goût agréable. Dans cet état, elle fournit une excellente graisse pour la cuisine et peut être conservée très-longtemps sans rancir, ce qui la rend préférable au beurre pour les besoins de la marine. Au début, la Compagnie américaine ne poussait pas plus loin ses opérations et se contentait de remplir ses tonneaux de l'huile sortant du pressoir et de les exporter. Aujourd'hui, cédant aux demandes nombreuses qu'il lui est difficile de satisfaire, elle fabrique du beurre. L'oléo-margarine est ausi employée pour la fabrication de fromages; elle est ajoutée, pour cela, à du lait écrémé et à de la présure et fournit un produit sain et agréable.

Pour convertir l'huile de beurre en beurre, il faut imiter les opérations par lesquelles la graisse est transformée d'abord en crème et puis en beurre, celles qui ont lieu dans la mamelle de la vache et dans la baratte. A cet effet, toute l'oléo-margarine qui doit être employée dans la journée est envoyée, à jet forcé, à travers des tuyaux, dans la chambre de barattage. Dans la mamelle de la vache, la graisse qui doit être convertie en crème est divisée en très-petits globules, ou, en d'autres termes, émulsionnée par l'action de la pepsine mammaire dans le lait. Pour accomplir le même résultat dans la fabrication, on baratte l'oléo-margarine avec du lait pendant vingt minutes environ, lorsqu'elle a été complétement divisée. On ajoute, en même temps, une petite quantité de rocou en solution, comme on le fait pour le beurre ordinaire, afin de forcer la coloration du produit. Le barattage terminé, on fait passer le mélange de la baratte dans une cuve contenant de la glace concassée. Le refroidissement subit fait solidifier l'huile émulsionnée sans cristallisation. Après un séjour de deux ou trois heures dans la glace, la matière, qui a l'aspect du beurre, est travaillée à la main et débarrassée des morceaux de glace. Le produit ressemble alors à du beurre fraîchement baratté, mais il manque des éléments butyriques solubles qui donnent au beurre de crème son obeur et sa saveur agréables et aussi la malheureuse propriété de rancir en vieillissant. Pour fournir au produit ces éléments essentiels de saveur, on le baratte uue seconde fois avec presque son poids de lait, et il en prend alors une quantité suffisante qui lui donne toutes les propriétés du beurre naturel. Sa saveur et son odeur, il est vrai, ne sont pas aussi délicates que celles du beurre de crème, mais elles sont plus agréables que celles du beurre de qualité moyenne du commerce.

Après le second barattage, on fait subir au beurre factice des opérations semblables à celles qui sont usitées dans les laiteries; on lui enlève son excès de lait, on le sale, on le tasse, etc., en ayant soin de toujours observer, comme dans les manipulations précédentes, la plus rigoureuse propreté, qui doit être la caractéristique de cette fabrication.

Les bâtiments de la *Commercial Manufacturing Company* sont à trois étages et couvrent une surface d'environ 6,070 mètres carrés. Sur une moyenne de 100,000 livres de graisse fraîche de rognons et d'intestins que reçoit chaque jour l'usine, on produit de 40 à 50,000 livres de beurre, équivalant à ce que fourniraient plusieurs milliers de vaches laitières. On obtient de 20 à 25 livres d'huile de graisse de bœuf de chacune des 12,0000 bêtes à cornes que l'on abat chaque semaine pour les besoins de New-York et des localités voisines. De ce fait, on ajoute au stock alimentaire non moins de 12,000 livres de nourriture pure, hygiénique et ayant une valeur commerciale de 75 centimes à 1 franc la livre. La découverte de M. Mège produit annuellement dans le pays des bénéfices qui se chiffrent par millions.

Nous donnons ici les compositions comparées du beurre factice et du beurre naturel. Il convient de dire que celle du beurre naturel peut différer un peu suivant la qualité des bestiaux, la nature de leur nourriture et le procédé de fabrication. Mais on peut prendre, dans tous les cas, ces chiffres comme de bonnes valeurs moyennes :

**Analyse du beurre naturel et du beurre d'oléo-margarine.**

| Constituants. | N° 1. Beurre naturel. | N° 2. Beurre d'oléo-margarine de la Compagnie. |
|---|---|---|
| Eau | 11.968 | 11.203 |
| Solides du beurre | 88.032 | 88.797 |
| | 100.000 | 100.000 |

| | | N° 1. | N° 2. |
|---|---|---|---|
| Corps gras insolubles. | Oléine, Palmitine | 23.824 | 24.893 |
| | Stéarine, Arachine, Myristine | 51.422 | 56.29 |
| Corps gras solubles... | Butyrine, Caprine, Caproïne, Capryline | 7.432 | 1.823 |
| Caséine | | 0.182 | 0.621 |
| Sel | | 5.162 | 5.162 |
| Matière colorante | | Trace. | Trace. |
| | | 88.032 | 88.797 |

La proportion inférieure des corps gras solubles dans le beurre d'oléo-margarine est à la fois un défaut et un mérite; ces corps, en effet, donnent au beurre naturel sa saveur et son odeur particulières, mais ils sont aussi des causes de sa prompte détérioration. La margarine, étant presque dépourvue de ces éléments, ne rancit pas facilement et se bonifie, au contraire, avec le temps.

La Compagnie américaine met la plus grande rigueur à vendre son produit pour ce qu'il est, c'est-à-dire pour du beurre d'oléo-margarine; et comme il est supérieur aux bas beurres et qu'il est moins cher, son apparition sur le marché a soulevé les réclamations des marchands de beurres communs et les a forcés à baisser leurs prix. En estampillant ses produits et en déclarant leur nature et leur origine, la Compagnie a pour objet d'empêcher les détaillants de les faire passer pour des beurres naturels et d'introduire dans l'alimentation publique une nouvelle substance saine, agréable et économique.

Il n'en est pas de même en France, paraît-il, car le rapporteur, chargé par l'Académie de médecine, sur l'invitation du Ministre de l'intérieur, d'examiner ce produit au point de vue de son emploi dans les asiles publics de la Seine, prétend que la margarine pure n'existe plus, qu'elle n'est plus fabriquée suivant les procédés de M. Mège-Mouriès, et que celle que l'on vend impure est trop chère. Si le fait est vrai, il est regrettable, car la bonne margarine, vendue à sa valeur, pourrait rendre de grands services aux ménages ouvriers et même bourgeois et les dispenser d'acheter des beurres de composition fort douteuse qu'ils ne peuvent acquérir qu'à des prix relativement très-élevés.

---

## SUR LA FABRICATION DU VINAIGRE AU MOYEN DES BACTÉRIES (1)

Par Emmanuel Wurm, à Breslau.

La transformation des liquides alcooliques en vinaigre est depuis longtemps un sujet de discussion scientifique. Pour Pasteur, la formation du vinaigre est un phénomène physiologique ayant pour cause la végétation d'une bactérie particulière, le *mycoderma aceti*.

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1880, t. CCXXXV, p. 225.

Liebig, au contraire, ne veut y voir que l'action chimique de l'oxygène sur l'alcool.

Pasteur a appuyé sa théorie sur de nombreuses expériences. Il a fondé sur elles un nouveau procédé de fabrication qu'il a fait connaître en 1862 et qu'il a décrit en détail dans son ouvrage : *Études sur le vinaigre*, paru en 1868. Il a proposé de produire le vinaigre, en semant le micoderme acétique à la surface d'un mélange de vin et de vinaigre ou d'eau, auquel on mêle en outre 1 pour 100 d'acide acétique, 2 pour 100 d'alcool et des sels nutritifs minéraux. Lorsque la moitié environ de l'alcool employé est passée à l'état de vinaigre, on ajoute tous les jours de petites quantités d'alcool, jusqu'à ce que le liquide en ait reçu assez pour que le vinaigre ait le degré exigé dans le commerce.

Afin de pouvoir ajouter l'alcool sans détruire le champignon par son contact direct, on le fait arriver par des tubes de caoutchouc fixés sur le fond de la cuve et percés latéralement de petits orifices.

La hauteur du liquide ne doit pas dépasser 20 centimètres.

En 1871, Breton-Laugier, à Orléans (1), annonçait qu'il avait organisé une fabrique de vinaigre d'après les principes de Pasteur, et que l'acétification s'y opérait de sept à dix fois plus rapidement que par le procédé employé jusqu'alors, consistant à acidifier les vins dans de grands tonneaux à vinaigre. La Société d'encouragement de l'industrie nationale lui décerna le prix de 1000 francs qui avait été offert pour le perfectionnement de la fabrication du vinaigre (15 juillet 1870, Rapport de M. de Luynes. — D[r] Q.).

En Allemagne, les idées de Pasteur n'ont pas trouvé de terrain favorable. Liebig, dans son Mémoire : *Sur la fermentation et l'origine de la force musculaire* (2), a maintenu sa manière de voir, déjà antérieurement exprimée, que la formation du vinaigre au moyen de l'alcool n'est pas due à un phénomène physiologique, que l'acide acétique n'est pas le produit du mycoderma aceti, mais le résultat d'une oxydation chimique. Comme preuve, il a allégué ce fait qu'un copeau de la couche la plus profonde d'un générateur de vinaigre, qui avait servi pendant vingt-cinq ans à la fabrication, ne renfermait point de champignons du vinaigre pouvant être constaté par l'examen microscopique.

Le professeur Otto écrivait, en 1866, dans son *Traité de la fabrication du vinaigre*, qu'il avait essayé le nouveau procédé de Pasteur et qu'il ne le considérait pas comme exécutable dans la pratique.

Dans la dernière édition de cet ouvrage (revue par le professeur Bronner, 1876), cette notice se retrouve encore sans aucune remarque complémentaire; et comme les autres Traités technologiques sont également très-sobres de renseignements à ce sujet, il faut en conclure que la méthode de Pasteur n'a pas jusqu'à présent été pratiquée en Allemagne. Toutefois, par leurs travaux, Mayer et de Knierym (3) ont apporté à la théorie physiologique un appui important. Ils ont prouvé, en effet, que même dans la fabrication par les générateurs, le mycoderma aceti existe en grand nombre sur les copeaux.

Des observations, que j'ai eu l'occasion de faire à l'Institut de physiologie végétale de Breslau, à l'instigation de M. le professeur Ferd. Cohn, mettent hors de doute qu'une production de vinaigre énergique a lieu par la végétation du mycoderma aceti (*bacterium mycoderma*, Cohn).

Encouragé par les résultats favorables obtenus sur une petite échelle, et, conformément aux données de Pasteur, j'ai cherché à opérer industriellement la fabrication du vinaigre d'esprit de vin, et j'y ai réussi d'une manière entièrement satisfaisante.

Dans la fabrique emménagée par moi dans ce but, pour un industriel de Breslau, je me suis servi de grandes cuves en bois, dans lesquelles ont été versés 200 litres d'un mélange formé de vinaigre, d'eau et d'alcool, ainsi que des sels minéraux indiqués par Pasteur (phosphate de potasse 0.01 pour 100, phosphate de chaux 0.01 pour 100, phosphate de magnésie 0.01 pour 100, phosphate d'ammoniaque 0.02 pour 100).

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1871, t. CCI, p. 67. (C'est le 13 août 1869 que le Mémoire de M. Breton-Laugier a été déposé, pour le concours, à la Société d'encouragement. — D[r] Q.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1870, t. CLIII, p. 137.

(3) *Landwirthschaftliche Versuchsstation*, 1873, t. XVI, p. 305.

Les cuves sont solidement fermées par des couvercles de bois. L'accès de l'air a lieu par de petits trous pratiqués dans les parois latérales. On seme le micoderme à l'aide d'une mince spatule de bois, à l'imitation de Breton-Laugier. Le liquide des cuves est chauffé à 25 ou 30 degrés. L'enceinte de la fabrication est maintenue à une température constante de 30 degrés.

La proportion de vinaigre doit, d'après Pasteur, être de 1 pour 100. Mais une observation longtemps poursuivie nous a montré qu'un liquide aussi faiblement acide est facilement envahi par le champignon de moisissure (*saccharomyces mycoderma*), qui entrave l'extension du micoderme acétique et, par suite, la formation du vinaigre, en brûlant l'alcool et le changeant directement en acide carbonique.

Des expériences faites spécialement dans le but d'étudier l'influence de la proportion d'acide sur le développement de deux champignons, ont prouvé que 0.5, 0.1 et 1.2 pour 100 d'acide acétique ont pour conséquence de multiplier exclusivement la pellicule de moisissure; avec 1.6 pour 100, il y a prédominance du mycoderma aceti; avec 2 pour 100 d'acide, on a une culture pure de ce dernier. Le mélange avec 2 pour 100 d'alcool, indiqué par Pasteur, a été reconnu avantageux. Dans ces conditions la production était telle, que le champignon qu'on avait semé, avait, au bout de douze, vingt-quatre ou trente-six heures, recouvert toute la surface de la cuve.

J'ai entrepris l'examen microscopique sous la direction du professeur Cohn, à qui j'exprime à cette place mon profond sentiment de gratitude pour l'active participation et l'appui qu'il m'a accordés dans tout le cours de mon travail.

Le résultat de cette recherche a été le suivant : la pellicule visqueuse de bactéries, tantôt mince, tantôt plus épaisse, n'était pas toujours identique. On en pouvait observer distinctement trois formes différentes, dont nous ne pouvons dire pour le moment si elles proviennent du même organisme et en constituent trois états différents de développement, ou si, comme le présumait Mayer, ce sont trois organismes distincts, capables de produire l'acide acétique.

Avec une proportion de 1 à 3 pour 100 d'acide, nous voyions surtout se former une peau épaisse, visqueuse et grasse, consistant en globules extrêmement petits (micrococcus), qui, jeunes, étaient juxtaposés en rangées, et qui, au bout de quelques jours, étaient changés en une glu animale, par suite de la formation d'une substance intercellulaire. En augmentant la quantité d'acide, il se formait dans cette couche des veines, des raies et des taches d'une faible épaisseur, qui s'étendaient de plus en plus, tandis que la couche primitive tomba au fond.

La nouvelle pellicule, plus tendre et moins visqueuse, était constituée d'abord par des bacillus de longueur variable, disposés très-près les uns à côté des autres. Cette couche également finit par devenir visqueuse; elle fut remplacée par une pellicule de bacillus plus fine, surtout lorsque l'addition d'alcool n'était pas faite avec régularité. Lorsque la proportion d'acide dépassait 3 et 4 pour 100, on voyait apparaître des filaments irrégulièrement courbes et renflés.

Jusqu'à présent, on n'a pu constater pour ces diverses formes une différence quelconque dans leur pouvoir d'acétification. Il a été établi seulement que les bacillus se multiplient aussi dans un mélange à 1 pour 100 d'acide, tandis que les divers micrococcus ne forment de pellicules épaisses que lorsque la proportion d'acide est moindre. L'observation de Mayer, que le micoderme du vinaigre est très-sensible aux changements de la proportion d'acide, se trouve ainsi limitée aux micrococcus.

Une influence beaucoup plus importante sur la végétation des diverses formes doit être attribuée à la proportion d'alcool dans le liquide des cuves. L'état visqueux est toujours occasionné principalement par une quantité trop faible d'alcool. Pour ces semis, on ne doit prendre que des pellicules minces, âgées de deux à quatre jours; les micrococcus visqueux et les pellicules de bacillus germent plus lentement.

Dès que la surface de la cuve est entièrement couverte, la température ambiante étant de 30 degrés, le liquide s'échauffe à 34 degrés; en même temps la cuve dégage une forte odeur d'acide acétique.

L'augmentation d'acide, que l'on constatait tous les jours, par titrage, oscillait entre 0.2 et 0.4 pour 100, lorsqu'on variait la quantité de l'alcool ajouté.

Théoriquement, les 2 pour 100 d'alcool en volume que l'on ajoute, doivent fournir 2 pour 100 d'acide acétique ; mais le rendement pratique est moindre.

D'après les calculs de Bronner pour les générateurs à copeaux, la perte d'alcool s'élève dans la préparation de l'esprit de vinaigre (vinaigre brut ordinaire), à 23 pour 100; pour les vinaigres plus forts, à 12 et 15 pour 100.

Dans le procédé suivi par nous, il y avait perte par évaporation au commencement seulement: plus tard, elle était empêchée par la couche de végétation; elle était en tout de 10 à 15 pour 100.

Une partie de cet alcool sert à la bactérie acétique pour construire ses éléments constitutifs, une autre partie est changée en éther acétique par l'action de l'acide acétique à la haute température du local.

Les 2 pour 100 d'alcool ont fourni de 1.7 à 1.8 pour 100 d'acide acétique. Donc, pour obtenir un vinaigre plus énergique, il faut encore ajouter de l'alcool au mélange.

Pasteur avait déjà averti que la formation du vinaigre peut être anéantie, si la liqueur additionnelle est trop riche en alcool. D'après nos expériences, l'addition d'alcool ne doit être faite que lorsqu'il n'y en a plus que $^1/_2$ ou $^1/_3$ pour 100 dans le mélange, et alors elle doit être opérée de telle sorte que la liqueur, qui est mise en contact avec le champignon, ne renferme pas plus de 0.5 d'alcool.

De cette manière, nous avons réussi à pousser la production jusqu'à obtenir des liqueurs très-riches en centièmes d'acide.

Plus la quantité d'acide devient grande, plus la nouvelle portion d'alcool que l'on introduit doit rigoureusement égaler celle qui a été utilisée.

Lorsque le vinaigre a atteint le degré voulu, on le soutire dans des tonneaux de clarification, afin de l'affranchir du trouble produit par les particules de micodermes. La cuve est ensuite nettoyée avec des brosses et remplie à nouveau.

Les conditions pour que la fabrication réussisse sont : un semis de bactéries pur, une température uniforme de 30 degrés et une addition d'alcool bien réglée.

Ces conditions étant exactement observées, le nouveau procédé est d'une exécution facile, et offre sur celui suivi jusqu'à présent les avantages suivants :

1° En prenant pour terme de comparaison le rendement dans un temps donné, on trouve que le nouveau procédé produit deux fois plus vite que l'ancien mode de fabrication rapide. On peut aussi établir une comparaison au point de vue du capital d'installation. D'après les données d'Otto, trois générateurs de vinaigre, d'une hauteur de 3 mètres, travaillant ensemble et additionnés toutes les heures, fournissent par jour environ 120 litres de vinaigre à 4.5 ou 5 pour 100 d'acide acétique. La même quantité est produite par 10 cuves, car chaque cuve acétifie par jour, en moyenne, 0.3 pour 100; cela fait pour les 200 litres que mesure une cuve, 600 grammes d'acide acétique par jour, correspondant à 13 litres de vinaigre à 4.5 pour 100. 10 cuves avec accessoires coûtent moitié moins que 3 générateurs remplis à la hauteur ci-dessus.

2° Le local exigé par les cuves n'a pas besoin, comme pour les générateurs, d'avoir une hauteur déterminée, vu que les dimensions des cuves peuvent être choisies à volonté. Dans une installation rationnelle, il est moindre que celui qui est nécessaire pour les générateurs.

Un grand inconvénient dans la fabrication du vinaigre en général, c'est l'apparition des anguillules, qui peuvent l'arrêter complétement. Ainsi que Pasteur l'a fait voir, à cause de leur grand besoin d'oxygène, elles se pressent vers la surface du mélange liquide, déchirent par leurs mouvements ondoyants la pellicule des micoderme et l'empêchent de se reformer. Dans les générateurs, elles recouvrent les copeaux de leur masse visqueuse et rendent ainsi impossible le contact direct du micoderme avec le liquide.

Si elles se multiplient beaucoup, la température du mélange s'abaisse. Si l'on empêche

le refroidissement extérieur, les parties de la pellicule détruites peuvent se reproduire. Dans ce cas, les anguillules se réfugient vers le bord supérieur du vase et forment un anneau de viscosité au-dessus de la couche de bactéries.

Le même phénomène se produit sur les copeaux. Ici également, si la production des bactéries a pris le dessus, les anguillules se déposent sur les parois du tonneau. Quelquefois cependant elles se mutiplient à tel point que l'acétification s'arrête. Il devient alors très-difficile d'éloigner les anguillules. Il faut retirer des cuves une partie des copeaux et les échauder avec de l'eau bouillante. Seulement, de cette manière, on fait en même temps périr le micoderme, et ce n'est qu'au bout de quatre à huit semaines, lorsque, à la suite de nouvelles affusions, une nouvelle végétation s'est formée, que le travail recommence.

Il est clair que dans la méthode de Pasteur les anguillules n'ont pas le temps de se multiplier, de manière à devenir nuisibles, car une cuve est vidée et nettoyée au bout de dix à quinze jours.

Il faut seulement prendre garde que le semis de micoderme ne provienne pas d'un liquide infecté par les anguillules. Celles-ci étant visibles à l'œil nu, il est facile de les éviter. Cependant si une cuve a été envahie, on en soutire le liquide et on le chauffe au moyen de l'eau bouillante ou de la vapeur, à 60 degrés ; on lave la cuve avec de l'eau bouillante et un peu d'acide sulfurique, et on la remplit de nouveau avec le liquide qui a été chauffé et refroidi. En entretenant la propreté de la cuve et en chauffant à 60 degrés le vinaigre servant pour le mélange, les anguilles ne peuvent pas se produire.

Pour préserver des anguillules le vinaigre prêt et en dépôt, inconvénient fréquent par suite de la malpropreté des tonneaux, on ne peut avoir recours qu'à un seul moyen, c'est de chauffer le vinaigre à 60 degrés, dans de grands tonneaux, en limitant l'accès de l'air. Pasteur, dans son livre mentionné plus haut, indique une disposition pratique pour ce procédé de conservation.

Parmi les agents antiseptiques, il en est un dont l'action conservatrice est remarquable, c'est l'acide salicylique : 0.01 pour 100, c'est-à-dire 10 grammes par hectolitre, suffisent pour préserver le vinaigre des anguillules ; malheureusement, en présence de la moindre trace de fer, il provoque une coloration bleue intense.

Or le vinaigre, dans l'usage domestique, est mis fréquemment en contact avec le fer, et le vinaigre bouillant colore en bleu noir les parties végétales vertes, telles par exemple que les concombres, etc., à cause du fer contenu dans leur chlorophylle abondante ; c'est pourquoi il faut renoncer à l'emploi de cet excellent moyen de conservation pour le vinaigre.

L'acide borique agit également comme antiseptique, notamment à la dose de 0.04 pour 100 ou 40 grammes par hectolitre. Au bout de trois à cinq jours, les anguillules ont été tuées dans un vinaigre qui en contenait considérablement. L'acide borique n'étant pas nuisible à la santé, s'il est employé en très-petite quantité, rien ne s'oppose à son emploi. Autrefois les fabricants ajoutaient au vinaigre une petite quantité d'acide sulfurique, mais les autorités sanitaires ont défendu cette pratique.

Il va de soi qu'un vinaigre conservé par des substances chimiques ne peut plus servir à la fabrication ultérieure, car les antiseptiques détruisent aussi les bactéries acétiques. Le mode de conservation le plus rationnel consiste, par conséquent, à chauffer le vinaigre à 60 degrés, comme le veut Pasteur. Dans la fabrication en cuves, la production d'anguilles est, par ce moyen, rendue complétement impossible.

La mouche du vinaigre, *musca cellaris L.*, qui se trouve partout où des liquides acides s'évaporent, peut également occasionner la formation d'anguillules. En marchant sur l'anneau visqueux, elle peut entraîner des anguillules attachées à ses pattes et les transporter dans les cuves ou les générateurs sains.

Pour les cuves, on évite cela par une bonne adaptation du couvercle; on couvre aussi les tubes et on bouche les orifices d'aération avec du coton.

Avec les générateurs, à cause des affusions continuelles, l'évaporation du vinaigre répandu sur le sol occasionne des malpropretés dans le local; la vapeur dégagée par les

générateurs eux-mêmes attire également les mouches, dont l'approche ne peut être empêchée, tandis que les cuves en sont parfaitement préservées.

L'acétification d'un nouveau générateur à copeaux demande six à huit semaines. D'après les calculs de Paul Pfund (1), un générateur absorbe 5 à 6 hectolitres de vinaigre pour acétifier les copeaux. Le vinaigre produit a pendant les quatre premières semaines un goût de bois très-prononcé, que les copeaux lui communiquent. Les générateurs doivent être maintenus en activité d'une manière ininterrompue.

La méthode de Pasteur, où le vinaigre est formé par les bactéries, donne, au contraire, immédiatement, et sans perte de vinaigre, une marchandise de bonne qualité. Le travail y peut être suspendu à volonté, pourvu que le semis soit toujours suffisant.

Ce mode de fabrication est plus simple, plus sûr, moins coûteux et plus rapide que celui par les copeaux. Toutefois les cuves en fermentation doivent tous les jours être contrôlées rigoureusement. Une addition d'alcool insuffisante, ou un excès trop grand d'alcool dans la liqueur en fermentation, la ralentit aussitôt ou l'arrête tout à fait. En observant exactement les proportions nécessaires, l'exécution pratique n'offre aucune difficulté.

Pour la production du vinaigre de vin, cette méthode est la seule rationnelle; comme, ici, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'alcool, la marche de cette fabrication devient encore plus simple.

---

# SUR LA NON-EXISTENCE DU MERCURE DANS L'EAU MINÉRALE

## DE LA SOURCE DU ROCHER (2)

### A SAINT-NECTAIRE (PUY-DE-DOME)

Par M. Jules Lefort.

§ I.

Dans la séance du 23 avril 1878, l'Académie de médecine a entendu la lecture d'un Rapport longuement motivé de la Commission permanente des eaux minérales, concluant à l'absence complète du mercure dans l'eau de la source du Rocher, à Saint-Nectaire, et qui invitait M. Garrigou à soumettre à un nouveau contrôle les expériences qui l'avaient conduit à un résultat contraire.

A la suite de ce rapport, M. Garrigou a adressé à l'Académie une lettre par laquelle il disait que, n'ayant pas recueilli par *nous-même* le dépôt et l'eau qui avaient servi à notre travail, il craignait que ses analyses et les nôtres n'eussent porté sur des matériaux de deux sources différentes.

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

§ II.

Sur l'invitation de la Commission des eaux minérales, un nouvel examen de cette eau très-intéressante ayant été décidé, nous nous sommes rendu, le 15 octobre de l'année dernière, à Saint-Nectaire; quelques instants après notre arrivée, nous avons plongé dans le bassin de la source du Rocher des lames de cuivre et de zinc, afin d'y précipiter, sur les premières, le mercure à l'état d'amalgame si facile à reconnaître, et sur les secondes, le mercure à l'état métallique. Ces métaux ont été laissés pendant dix-huit heures dans le bassin, et ont reçu d'une manière permanente le courant de l'eau minérale qui jaillissait en grande abondance de son griffon.

I. En examinant l'une des lames de cuivre, au moment où nous la sortons de l'eau,

---

(1) Comparer *Dingler's Journal*, 1874, t. CCXI, p. 285, et *Moniteur scientifique*, juin 1874, p. 515.

(2) Voir un premier article sur cette question. *Moniteur scientifique*, livr. 450, juin 1879, p. 646.

nous constatons qu'elle s'est recouverte d'une couche brune, ou mieux noirâtre, qui n'a aucun rapport avec de l'amalgame de cuivre, et elle ne blanchit pas une pièce d'or : n'oublions pas de dire ici que la même eau minérale transportée à Toulouse, une couple d'années auparavant, a recouvert, d'après M. Garrigou, des globules de mercure visibles à l'œil nu, une lame de cuivre qui avait séjourné pendant quinze heures dans un seul litre d'eau minérale.

La coloration en noir des lames de cuivre mérite ici une petite explication. Les eaux de Saint-Nectaire sont très-notablement ferrugineuses, et l'action qu'elles exercent sur le cuivre indique assez qu'elles sont surtout minéralisées par du bicarbonate de sesquioxyde de fer ; de là, leur aspect louche dans le bassin de la source, par suite de la décomposition partielle, au contact de l'air, du bicarbonate ferrique soluble en hydrate ferrique imprégné de carbonate de chaux et d'arséniate ferrique, qui se déposent en grande quantité sur les parois du réservoir. Or, une lame de cuivre plongée dans un milieu pareil, dont la température n'est pas moindre de 40 + 0, réduit de l'oxyde ferrique en oxyde ferroso-ferrique ou oxyde magnétique, qui se fixe sur le cuivre sous la forme d'une poudre noire ou brunâtre, suivant le temps qu'elle est restée au contact de l'eau minérale.

II. Les lames de zinc examinées à leur tour ont également perdu, pendant leur séjour de dix-huit heures dans le bassin de la source, leur brillant métallique ; mais la couche qui les recouvre, recueillie avec soin et examinée dans le laboratoire de l'Académie de médecine, n'a pas fourni, par son frottement sur une lame d'or, le plus petit indice d'amalgame.

Ces premiers essais négatifs, faits par nous à Saint-Nectaire, avec de l'eau minérale telle qu'elle jaillit du sol, nous ont suggéré l'idée de les contrôler, en abandonnant une pile de Smithson très-large, puis des lames de cuivre et de zinc pendant un temps beaucoup plus prolongé à l'action permanente de l'eau minérale, qui, dans le bassin, est en agitation incessante. Pour cela, nous avons adressé au propriétaire de l'établissement ces divers métaux, avec la recommandation de les laisser immergés pendant *dix jours* consécutifs dans le réservoir de la source. Au bout de ce temps, toutes les lames métalliques nous ont été retournées à Paris, et voici ce que nous avons constaté à leur arrivée.

III. L'or de la pile de Smithson est aussi jaune que lorsque nous l'avons enroulé sur la lame d'étain. L'arsenic, dans cette circonstance, ne pouvait fausser le résultat attendu, parce que ce métalloïde se trouve dans l'eau minérale à l'état d'arséniate, sur lequel le couple or-étain est sans action. Mais la source du Rocher accuse une température de plus de 40 degrés, et elle est très-riche en sels minéraux, principalement du chlorure de sodium, toutes conditions qui la rendent conductrice de l'électricité. Il n'est donc pas douteux pour votre Commission, connaissant l'extrême sensibilité de la pile de Smithson pour la découverte du mercure, que la lame d'or se fût entièrement blanchie si l'eau minérale eût été imprégnée de mercure, surtout en présence de cette circonstance que l'appareil électrique a pu recevoir le contact de plusieurs milliers de litres d'eau minérale pendant les dix jours qu'il est resté dans la source.

IV. Les lames de cuivre qui ont également séjourné pendant dix jours dans le bassin de la source, sont recouvertes, par suite de leur exposition prolongée à l'air, d'oxyde ferrique mélangé d'un peu d'oxyde magnétique, et la poudre est sans action sur l'or. Ces lames sont limées de manière à en détacher toute la partie superficielle ; la poudre grossière qui en résulte est broyée avec un mélange de potasse et de chaux pulvérisées, et chauffée dans un tube fermé à l'une de ses extrémités ; mais la chaleur, portée presque au rouge, n'en élimine pas la plus légère trace de mercure ; il ne s'était donc pas produit d'amalgame de cuivre.

V. Enfin, les lames de zinc sont grattées à leur tour, pour en séparer la partie brune qui les recouvre ; mais il est facile d'y constater l'absence complète du mercure.

§ III.

Pendant notre séjour à Saint-Nectaire, nous avons procédé devant le maire de la commune, qui en a fourni un certificat à l'appui, et devant le propriétaire de l'établissement thermal, au remplissage de 3 bonbonnes en verre noir contenant chacune 20 litres d'eau minérale, et de 3 litres de dépôt boueux recueilli dans le canal du déversoir de la source. A l'arrivée de ces vases dans le laboratoire de l'Académie de médecine, nous avons constaté la parfaite intégrité des cachets qui y avaient été apposés devant nous à Saint-Nectaire; c'est de l'examen de ces matériaux dont nous allons nous occuper maintenant.

VI. Nous versons 10 litres d'eau minérale dans un vase et nous y suspendons une pile de Smithson. Le liquide est agité légèrement de temps à autre, afin de permettre à l'appareil de recevoir souvent le contact de toute la masse du liquide; mais après trois semaines, nous reconnaissons que l'or n'a pas subi le plus léger changement de teinte. Ce résultat était facile à prévoir, puisque l'or d'une pile de Smithson, abandonnée pendant dix jours dans le bassin de la source du Rocher, n'a pu produire la plus légère trace d'amalgame. (Ex. III).

VII. On acidule légèrement l'eau minérale et on y laisse de nouveau séjourner la pile de Smithson pendant plus de quinze jours : la lame d'or, détachée de la lame d'étain, semble, vers le point de contact des deux métaux, avoir acquis une très-légère teinte brunâtre; mais un examen ultérieur nous prouve qu'elle n'est pas due à du mercure.

Nous recommençons cette expérience avec un autre volume d'eau et le résultat que nous en obtenons est également négatif, comme ceux observés déjà lors de notre premier rapport.

VIII. Enfin, on fait évaporer jusqu'à $1/2$ litre environ, 10 litres d'eau minérale, et, après avoir acidulé le résidu par l'acide chlorhydrique, on remet dans le liquide la pile de Smithson pendant plus de trois semaines : l'appareil voltaïque est imprégné d'une légère couche brunâtre que nous reconnaissons sans peine pour de l'arsenic.

Toutes ces expériences, qui confirment absolument celles consignées dans notre premier rapport, prouvent donc de la manière la plus évidente que, dans son *état naturel,* l'eau de la source du Rocher ne contient pas de mercure.

Nous allons passer maintenant à l'examen du dépôt spontané de la source.

§ IV.

Il est de toute évidence que si le mercure existe en quantité même infinitésimale dans l'eau minérale au moment où elle sourd de son griffon, le dépôt qu'elle forme doit être mercuriel, au point de ne plus laisser de doute dans l'esprit des chimistes. N'est-ce pas ainsi que Tripier a pu découvrir, pour la première fois, l'arsenic dans les eaux minérales de l'Algérie, et que d'autres savants ont signalé dans certaines sources la présence du plomb, de l'étain, de l'antimoine, etc.? C'est pour cela que nous nous sommes spécialement attaché à la recherche du mercure dans les différents dépôts adressés à l'Académie de médecine par le propriétaire de l'établissement, et dans le dépôt recueilli sous nos yeux à la source, le 15 octobre de l'année dernière.

Dans une Note adressée, le 27 août 1878, à l'Académie de médecine, et postérieure par conséquent à la présentation de notre précédent Rapport, M. Garrigou a annoncé qu'il nous suffirait de chauffer dans un appareil distillatoire du dépôt *recueilli par nous-même* à la source du Rocher pour en obtenir, par la volatilisation, de gros globules de mercure.

La Commission s'est mise en mesure de contrôler cette opération et voici ce qu'elle a observé.

IX. Un poids de dépôt ocracé recueilli par nous, et évalué à 100 grammes, a été séché à une basse température, placé dans une cornue de grès munie d'un tube recourbé à angle droit, dont l'extrémité inférieure plongeait dans une capsule contenant de l'eau, et chauffé à une température élevée dans un fourneau à réverbère, de manière à détruire complétement la matière organique et à en expulser tous les produits volatils parmi lesquels le mercure devait se trouver.

Ce tube était muni à ses deux extrémités de lames d'or, afin de retenir à l'état d'amalgame le mercure qui se volatiliserait dans la cornue.

Dès que la température a été suffisante pour que le charbon provenant de la décomposition de la matière organique ait pu réduire l'arséniate de fer qui existe en très-grande quantité dans le dépôt, on a vu apparaître dans l'intérieur du tube un sublimé noirâtre très-abondant, communiquant au verre un aspect miroitant, gris métallique.

On a démonté l'appareil et on a examiné successivement la matière noire qui revêt l'intérieur du tube, le produit noir charbonneux distillé et recueilli dans l'eau de la capsule, et enfin les deux lames d'or.

La matière du tube n'accuse en aucune manière la présence du mercure, mais seulement une grande quantité d'arsenic métallique imprégné de charbon, fourni par la décomposition de la matière oraanique dont est chargé le dépôt naturel de la source.

La lame d'or qui a reçu le contact direct de la chaleur, parce qu'elle était à une très-petite distance du bouchon de la cornue, a un léger aspect brunâtre métallique, et son examen montre que cette couche provient de l'arsenic, qui a formé avec l'or chauffé à une température élevée de l'arséniure d'or. Tous les chimistes savent, en effet, que la vapeur d'arsenic se combine très-facilement avec l'or métallique amené à une certaine température.

Quant à la lame d'or placée à l'extrémité inférieure du tube recourbé, elle a été trouvée parfaitement intacte.

Enfin, le produit de la distillation recueilli dans l'eau de la capsule n'indique, en aucune manière, la présence du mercure.

Les vapeurs de mercure et d'arsenic mêlées ensemble se combinant très-facilement, nous nous sommes demandé si notre insuccès ne provenait pas de ce que nous produisions, par ce procédé, de l'arséniure de mercure, composé solide, dans lequel les propriétés physiques du mercure sont absolument dissimulées. Cet;e supposition était d'autant plus admissible que, d'après une analyse ancienne de M. Garrigou, le dépôt spontané de la source du Rocher ne contient pas moins de 6.90 pour 100 d'arsenic métallique.

Au lieu de la voie sèche, nous avons donc eu recours à la voie humide pour poursuivre la recherche du mercure dans ce dépôt.

X. Déjà, dans notre premier Rapport, nous avons indiqué qu'en plaçant un couple voltaïque de cuivre-zinc dans la dissolution chlorhydrique du dépôt de la source du Rocher, on n'en séparait que de l'oxyde de fer magnétique ne blanchissant jamais une lame d'or : nous avons répété cette analyse avec du dépôt recueilli par nous-même, et nous en avons obtenu un résultat identique aux précédents.

XI. Au lieu d'un couple voltaïque, nous avons abandonné une large feuille de zinc dans une dissolution chlorhydrique de ce même dépôt : le zinc s'est encore recouvert d'oxyde de fer magnétique arsenical, qui ne contenait pas la plus légère trace de mercure.

XII. Tous les chimistes savent que l'acide formique réduit à chaud, avec la plus grande facilité, le bioxyde de mercure, qui est ramené à l'état métallique.

125 grammes du dépôt de la source ont été dissous à chaud dans de l'acide chlorhydrique, additionné d'un peu d'acide azotique. La solution, d'un jaune vif, a été versée dans de l'eau contenant de la potasse caustique en léger excès. Il s'est formé un abondant précipité rouge, composé surtout d'oxyde ferrique et d'arséniate ferrique. Ce précipité, qui aurait dû contenir aussi du bioxyde de mercure, a été chauffé au bain de sable avec de l'acide formique en excès. Il s'est produit du formiate ferrique soluble, et il est resté un léger dépôt d'arséniate de fer; mais celui-ci, mis au contact d'une lame d'or, n'a pas fourni le plus léger indice de mercure.

Les douze expériences que nous venons d'indiquer corroborent donc absolument celles qui sont décrites dans notre précédent Rapport, en mettant hors de doute l'absence complète du mercure aussi bien dans l'eau que dans le dépôt de la source du Rocher, à Saint-Nectaire.

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA QUINAMINE

Par A.-C. Oudemans jeune.

(Traduit du tome CXCVII, fascicule 1 (1879), du périodique *Justus Liebig's Annalen der Chemie.*)

O. Hesse a découvert, en 1872, dans l'écorce d'un *Cinchona succirubra* cultivé à Darjeeling, dans les Indes britanniques, un nouvel alcaloïde auquel il a donné le nom de quinamine (1). Il a publié (2), plus tard, un travail plus développé sur la quinamine, et récemment (3), dans une communication sur les alcaloïdes du quinquina connus jusqu'à présent, il a encore mentionné la quinamine, tout en annonçant la découverte d'une nouvelle base isomère avec elle, la conquinamine.

Ultérieurement, de Vrij (4) a trouvé la quinamine dans une écorce de *Succirubra* de Rungbee. Howard (5) l'a décelée dans l'écorce d'une espèce bâtarde provenant de *C. succirubra* et de *C. calisaya*, et récemment Hesse (6) l'a rencontrée, non-seulement dans toutes les écorces de *Succirubra* de Java et des Indes britanniques, analysées par lui, mais aussi dans un grand nombre d'écorces de l'Amérique du sud, provenant de diverses espèces de *Cinchona*, de sorte que l'on paraît autorisé à considérer la quinamine comme un élément se rencontrant en petite quantité, mais *général*, des véritables écorces de quinquina.

Après avoir terminé mes recherches sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina, je conçus le désir d'étudier aussi la manière dont les bases nouvellement découvertes se comportent en présence de la lumière polarisée et d'élargir autant que possible nos connaissances sur les propriétés de ce corps important.

Grâce à la bienveillance de notre quinologiste bien connu, le docteur J.-E. de Vrij, qui mit à ma disposition environ 600 grammes de *Quinetum* préparé à Darjeeling, ce désir fut accompli plus tôt que je ne l'avais espéré.

La préparation susdite, mélange des divers alcaloïdes qui se rencontrent dans l'écorce de *Cinchona succirubra*, était une poudre jaune clair excessivement fine.

D'après quelques analyses quantitatives que j'ai exécutées avec des doses de *Quinetum* dont le poids variait de 2 grammes à 5 grammes, cette matière avait, en moyenne, la composition suivante (7) :

| | | |
|---|---|---|
| Cinchonine | 37.0 | pour 100. |
| Quinine | 6.1 | — |
| Cinchonidine | 22.9 | — |
| Quinamine | 4.5 | — |
| Alcaloïdes amorphes | 21.2 | — |
| Carbonate de sodium | 2.9 | — |
| Eau | 2.7 | — |
| | 95.2 | pour 100. |

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 265-266.

(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXVI, p. 266.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2157 et suivantes.

(4) *The Pharmaceutical Journal and Transactions*, 3e série, t. IV, p. 609.

(5) *The Pharmaceutical Journal and Transactions*, 3e série, t. V, p. 1.

(6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2157-2158.

(7) Depuis que les recherches mentionnées ici ont été publiées dans les *Verslagen en Mededeelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen*, t. XII, j'ai reçu du gouvernement anglais, par l'intermédiaire de M. le docteur de Vrij, une plus grande quantité de *Quinetum* de Darjeeling. J'ai trouvé dans cette préparation, en opérant sur une masse de 9 kilogrammes, 0.5 pour 100 de quinidine (conchinine de Hesse) et 0.3 pour 100 de conquinamine. La quantité de quinamine pure que j'ai pu séparer de cette masse, en opérant avec le plus grand soin, n'était que de 103 grammes, c'est-à-dire environ 1.1 pour 100. La teneur de l'écorce de *Cinchona succirubra* en quinamine paraît donc être assez variable.

La quinine et la cinchonidine ont été précipitées, à l'état de tartrates, de la solution chlorhydrique aussi complétement neutre que possible, et la quantité relative des diverses bases contenues dans ce mélange a été déterminée d'après la méthode que j'ai précdemment décrite (1). J'ai précipité par la soude caustique le liquide que la filtration avait séparé des deux tartrates sus-nommés. J'ai desséché le précipité ainsi obtenu; j'en ai extrait, par traitement au moyen de l'éther. la quinamine et les alcaloïdes avec un peu de cinchonine et de conquinamine. En faisant digérer, à plusieurs reprises, avec de l'éther le résidu obtenu par évaporation de ce liquide, j'ai pu séparer presque complétement la cinchonine.

Pour doser au moins approximativement la quinamine, j'ai fait bouillir avec de l'alcool à 50 pour 100 en volume le mélange de bases solubles dans l'éther; tout s'est dissous; mais la quinamine s'est séparée presque complétement, de nouveau, pendant le refroidissement et a pu être séparée de la lessive-mère à l'état de masse composée de fines aiguilles.

En employant, dans ces analyses, l'iodure de potassium comme réactif, je n'ai pas pu trouver la quinidine (conquinine de Hesse).

Pour préparer la quinamine au moyen de la masse principale de la matière brute qui était à ma disposition, j'ai procédé comme je l'ai décrit plus haut. Pour purifier la quinamine brute, je l'ai séparée de la cinchonine par dissolution dans l'alcool absolu, et, après avoir éliminé l'éther en le distillant, j'ai fait cristalliser quelques fois dans l'alcool concentré. J'ai enfin transformé la quinamine en nitrate, sel qui cristallise bien, et j'en ai séparé la base par la soude. Après avoir fait cristalliser encore une fois dans l'alcool, j'ai obtenu de longues aiguilles incolores de quinamine pure.

Le procédé de séparation et de dosage de la quinamine, qui vient d'être décrit, me paraît, pour des raisons que je développerai plus tard, quelque défectueux qu'il soit, mériter la préférence sur la méthode que Hesse a donnée dans son premier Mémoire, méthode consistant à séparer de la quinamine les bases amorphes au moyen du chlorure de platine.

Quoi qu'il en soit, la séparation et la purification ultérieure de la quinamine sont un travail ennuyeux et long. Je n'ai pu extraire de 600 grammes de *Quinetum* que 20 grammes de quinamine pure. Une partie reste en dissolution dans les lessives-mères, où s'accumulent les bases amorphes, et ne se sépare qu'incomplétement et lentement quand on fait évaporer l'alcool.

## COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DE LA QUINAMINE

Hesse (2) a donné à ce corps la formule $C^{20}H^{26}N^2O^2$, d'après l'analyse élémentaire de l'alcool libre et le dosage de l'iode dans l'iodhydrate. Toutefois, à la fin de l'année dernière (3) il a adopté la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$; il s'appuie sur ce fait : quand, sous l'influence de l'acide bromhydrique, la quinamine se transforme en apoquinamine (nouvelle base qui correspond, selon Hesse, à la formule $C^{19}H^{22}N^2O$), il ne se forme pas de bromure de méthyle; ce corps se produirait si la formule précédemment proposée était exacte ($C^{20}H^{26}N^2O^2 + BrH$ donnerait, en effet, $C^{18}H^{22}N^2O + H^2O + CH^3Br$).

Voici les nombres que j'ai obtenus en analysant la quinamine :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2246 | ont donné | 0.6045 | de $CO^2$ et | 0.1702 | de $H^2O$. |
| 2. | 0gr.2088 | — | 0.5613 | — | 0.1297 | — |
| 3. | 0gr.2382 | — | 0.6413 | — | 0.1746 | — |
| 4. | 0gr.2206 | — | 0.5913 | — | 0.1607 | — |
| 5. | 0gr.2356 | — | 0.6348 | — | 0.1758 | — |
| 6. | 0gr.2124 | — | 0.5708 | — | 0.1628 | — |
| 7. | 0gr.2166 | — | 0.5840 | — | 0.1518 | — |

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie.*

(2) A l'endroit indiqué.

(3) *Berichte der deutschen chemisehen Gesellschaft*, t. X, p. 2158.

Dans les analyses 1-4, j'ai placé à la partie antérieure du tube à combustion une couche de galon d'argent ; dans les analyses 5-6, j'y ai placé un rouleau de toile de cuivre, et, dès le commencement de l'analyse, j'ai fait passer autant d'oxygène qu'il était nécessaire pour brûler la substance sans oxyder le cuivre. J'ai exécuté la dernière analyse avec un rouleau de toile de cuivre qui avait été préalablement chauffé dans l'azote pur ; avant et pendant l'analyse, j'ai fait passer lentement de l'azote et je n'ai interrompu la combustion dans le courant d'oxygène que quand il ne restait plus que du charbon dans la nacelle de platine.

D'après les résultats de l'analyse, on calcule pour 100 parties :

| | Calculé pour | | Trouvé. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C^{19}H^{24}N^2O^2$ | $C^{20}H^{26}N^2O^2$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| C......... | 73.1 | 73.6 | 73.6 | 73.2 | 73.4 | 73.1 | 73.5 | 73.3 | 73.5 |
| H......... | 7.7 | 8.0 | 8.4 | 7.4 | 8.1 | 8.1 | 8.3 | 8.5 | 7.8 |

(J'ai négligé le dosage d'azote parce que, d'après l'analyse de Hesse, il me paraissait superflu.)

Les résultats, on le voit, concordent mieux avec la formule proposée d'abord par Hesse ($C^{20}$) qu'avec la formule ultérieure $C^{19}$.

La grandeur moléculaire pouvant me fournir un moyen de contrôle, j'ai fait quelques dosages de l'iode contenu dans l'iohydrate, qui cristallise bien. J'ai obtenu les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.7804 | d'iodhydrate ont donné | 0.4162 | d'iode. |
| 2. | 0gr.7043 | — | 0.3763 | — |
| 3. | 0gr.0473 | — | 0.5553 | — |
| 4. | 0gr.0285 | — | 0.5439 | — |

De là résulte la teneur de 100 parties en iode :

| | Calculé pour | | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C^{19}H^{24}N^2O^2$ | $C^{20}H^{26}N^2O^4$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C................. | 28.8 | 28.0 | 28.8 | 28.9 | 28.6 | 28.8 |

Le dosage de l'iode, opéré selon la méthode de titrage de Volhard et avec toutes les précautions recommandées par lui, a présenté quelques difficultés parce que, en présence d'un excès d'argent et d'acide nitrique assez concentré, le liquide ne se clarifiait pas rapidement. De plus, l'iodure d'argent paraît retenir obstinément une trace de substance organique ; du moins, lorsqu'on a chauffé l'iodure d'argent, on a quelquefois senti nettement l'odeur des produits de distillation des alcaloïdes du quinquina. Dans une analyse exécutée selon la méthode de Volhard, j'ai trouvé que 0gr.3077 d'argent avaient été consommés pour précipiter 1gr.2610 d'iodhydrate. De ces nombres, on déduit que la teneur du sel en iode est de 28,8 pour 100.

Je serais enclin à attribuer aux nombres obtenus dans le dosage de l'iode et s'accordant avec la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$ une plus grande valeur qu'aux résultats de l'analyse élémentaire, si je n'étais retenu par cette considération : dans *le plus grand nombre* de mes analyses, j'ai obtenu une proportion centésimale de carbone qui serait trop grande pour la formule indiquée, et ce, d'après une méthode d'analyse qui, autant qu'il m'en souvienne, ne m'a jamais fait trouver trop de carbone. Il me paraît donc rationnel de laisser la question en suspens ; ce n'est, je crois, que par des analyses comparées d'autres sels de quinamine que l'on pourra arriver à la certitude relativement à la véritable formule.

Les propriétés de la quinamine ont été décrites, en grande partie, par Hesse. Aux renseignements qu'il a communiqués, je n'ajoute que ce qu'il n'a pas mentionné, et je signale ce qu'il m'a été impossible de confirmer.

Selon Hesse, la quinamine se dissout très-facilement dans l'éther. Dans une détermination de solubilité, j'ai obtenu des résultats qui diffèrent assez des siens.

En effet, 10$^{gr}$.308 d'éther *pur*, à 16° centigrades, n'ont pas dissous plus de 0$^{gr}$.2128 de quinamine, ce qui revient à 100 parties d'éther pour 2$^{p}$.06 de l'alcaloïde. On peut expliquer la différence entre les résultats de Hesse et les miens, en supposant qu'il a employé de l'éther impur.

Hesse a déterminé le pouvoir rotatoire spécifique de la quinamine dissoute dans l'alcool concentré. J'ai déterminé ce pouvoir rotatoire pour des solutions de l'alcaloïde dans l'alcool anhydre, dans l'éther absolu, dans l'alcool à 90 pour 100 en poids, dans la benzine et dans le chloroforme. Le tableau suivant présente d'une façon synoptique les résultats de ces recherches (1). Ils se rapportent toujours à une température de 15° centigrades.

| Dissolvant. | Quinamine pour 100 centimètres cubes de la solution. | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|
| Alcool absolu | 0$^{gr}$.5020 | 104°.6 |
| — | 1$^{gr}$.0160 | 103°.9 |
| — | 1$^{gr}$.4940 | 102°.8 |
| — | 1$^{gr}$.7735 | 100°.7 |
| Alcool à 90 pour 100 en poids. | 1$^{gr}$.6475 | 101°.5 |
| Éther absolu | 0$^{gr}$.4583 | 120°.4 |
| — | 1$^{gr}$.0239 | 119°.9 |
| Chloroforme pur | 0$^{gr}$.7220 | 94°.9 |
| — | 1$^{gr}$.5120 | 94°.0 |
| — | 2$^{gr}$.2350 | 93°.3 |
| Benzine pure | 0$^{gr}$.0560 | 99°.3 |
| — | 1$^{gr}$.4890 | 100°.9 |

Ces résultats conduisent à conclure que le pouvoir rotatoire spécifique de la quinamine n'est pas le même pour des liquides neutres différents et que, pour toutes les solutions essayées, il dépend du degré de concentration.

A l'aide d'une représentation graphique (*mit Hülfe einer graphischen Darstellung*), on peut déduire des nombres précédents les valeurs suivantes de $(\alpha)_D$ pour des solutions dans l'alcool absolu et dans le chloroforme :

| Alcool absolu. | | Chloroforme. | |
|---|---|---|---|
| $\frac{p}{100\,V}$ | $(\alpha)_D$ | $\frac{p}{100\,V}$ | $(\alpha)_D$ |
| 0.5 | 104°.6 | 0.5 | 95°.2 |
| 1.0 | 104°.0 | 1.0 | 94°.6 |
| 1.5 | 102°.2 | 1.5 | 94°.0 |
| 2.0 | 99°.1 | 2.0 | 93°.4 |
| | | 2.5 | 92°.8 |

Il m'a été impossible d'obtenir, du moins en ce qui concerne l'éther et l'alcool, de plus grandes concentrations que celles indiquées plus haut.

### RÉACTIONS DE LA QUINAMINE

Hesse a déjà signalé les colorations que prennent les solutions des sels de quinamine sous l'influence du chlorure de platine et du chlorure d'or. On peut admettre, vu la nature décomposable de l'alcaloïde, que ces colorations proviennent de phénomènes d'oxydation.

Partant de cette supposition, j'ai tenu pour vraisemblable que d'autres agents d'oxyda-

(1) Les nombres primitifs que j'ai obtenus sont consignés dans les *Verslagen en Mededeelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen* et dans les *Archives néerlandaises.*

tion donneraient lieu à des changements de couleur analogues. C'est ce qui a lieu, en effet. Ainsi les sels de quinamine, exposés aux vapeurs du peroxyde de chlore, prennent une coloration particulière, qui toutefois dépend de diverses circonstances, notamment de la présence ou de l'absence d'acide sulfurique libre et de la concentration des solutions.

Je décris ci-dessous quelques réactions de ce genre, au moyen desquelles j'ai pu facilement reconnaître de très-petites quantités de quinamine et même des fractions de milligramme.

1° Si on laisse couler avec précaution une goutte d'une solution d'un sel de quinamine sur de l'acide sulfrique concentré contenant une petite quantité d'acide nitrique, on voit, à la surface de contact des deux liquides, une coloration *châtain* si la solution de sel de quinamine est *très*-concentrée, une magnifique coloration orange, si elle l'est *peu*. Si ensuite on dilue peu à peu le liquide avec de l'eau, il devient d'abord pourpre et enfin rose faible.

2° Si, à l'aide d'une plume d'oie, on écrit quelques caractères sur une feuille de papier blanc, épais, ordinaire, avec une solution point trop concentrée de quinamine dans de l'acide sulfurique en *léger* excès, et que l'on place le papier, tourné du côté écrit, sur un verre de montre contenant un peu d'acide sulfurique concentré et quelques grains de chlorate de potasse, l'écriture devient, au bout de quelques secondes, brunâtre ou olive. Si maintenant on enlève le papier et qu'on l'abandonne à lui-même, les caractères prennent, au bout d'un temps plus ou moins long, une couleur rose.

Si l'on ajoute à la solution de sel de quinamine, avant la réaction du peroxyde de chlore, un excès assez considérable d'acide sulfurique concentré, les phénomènes chromatiques sont tout différents. La couleur olive décrite ci-dessus devient plus rapidement sensible; les traits d'écriture, lorsqu'on expose le papier à l'air, se développent bientôt en *bleu d'azur*, et si la solution de quinamime était très-concentréee, en *bleu noir foncé*. Humectés de quelques gouttes d'eau, ils deviennent *roses*; et inversement on peut voir les traits d'écriture *roses* prendre une couleur *bleue*, surtout sur les bords, quand on les humecte d'acide sulfurique concentré.

Ces phénomènes me paraissent indiquer que, dans l'oxydation de la quinamine sous l'influence du peroxyde de chlore, il se forme une combinaison chimique qui anhydre est *bleue*, hydratée *rose*. La manière dont elle se comporte rappelle le chlorure de cobalt, qui, on le sait, peut subir des changements de couleur analogues.

Je ferai remarquer, pour terminer, que la quinine, la quinidine, la cinchonine, la cinchonidine, la quinicine et la cinchonicine ne présentent pas la réaction avec le peroxyde de chlore qui vient d'être décrite.

### SELS DE LA QUINAMINE

Hesse a étudié quelques sels de quinamine, et il a trouvé que l'*iodhydrate* neutre cristallise facilement; par contre, le chlorhydrate neutre, le *tartrate neutre* et le *tartrate acide* étaient amorphes; le *sulfate* neutre n'a pu être obtenu que difficilement en cristaux et l'*acétate* se décomposait très-facilement dans ses dissolutions, en déposant de la quinamine. Je n'ai pu que confirmer ces indications de Hesse. J'ai vainement essayé, moi aussi, d'obtenir en cristaux un sulfate acide ($C^{19}H^{24}N^2O^2, SH^2O^4 + x$ aq.), un *bromhydrate* neutre et un oxalate neutre. Les solutions des sels préparés synthétiquement se desséchaient, dans l'exsiccateur, en masses gommeuses, et la préparation, dont la composition correspondait au sulfate acide, se colorait peu à peu en brun très-sombre. Je présume qu'il y avait déjà là une transformation de quinamine en quinamicine.

La solution du *formiate*, évaporée lentement, a montré une grande aptitude à la cristallisation, et je ne doute pas que le sel, préparé en quantité un peu considérable, ne puisse être facilement obtenu en cristaux. Dans mes essais en petit, effectués avec des quantités de quinamine variables entre un 1/2 gramme et 1 gramme, j'ai obtenu, par évaporation spontanée de la solution, des cristaux penniformes d'un sel soluble dans l'eau, avec une masse gommeuse amorphe.

Le *chlorate*, le *perchlorate* et le *nitrate* cristallisent avec une facilité relative, et ces sels, une fois obtenus à l'état sec, sont très-stables, surtout si on les met à l'abri de la lumière solaire.

Le *nitrate* ($C^{19}H^{24}N^2O^2, NO^3H$) est anhydre et se dépose en cristaux qui appartiennent au système monoclinique, quand on fait évaporer lentement, sous l'exsiccateur, une solution saturée ou quand on laisse refroidir une solution chaude concentrée. On a observé sur divers cristaux les combinaisons $\infty P. - P\infty$ et $\infty P. + P\infty. - P\infty$. Le sel sec se colore peu à peu en jaune brunâtre, à la lumière, et se dissout, à 15° centigrades, dans 16p.53 d'eau. Il est plus facilement absorbé par l'eau chaude et par l'alcool.

Voici les valeurs que j'ai trouvées pour le pouvoir ratatoire spécifique à une température de 16° centigrades :

| Dissolvant. | Nitrate pour 100 centimètres cubes de la solution. | | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|---|
| Eau........................ | 0gr.997 | → | 96°.8 |
| — ........................ | 1gr.934 | | 97°.0 |
| Alcool absolu.............. | 0gr.9945 | | 109°.2 |
| — ................ | 2gr.0360 | | 109°.6 |

Ces résultats permettent de calculer le pouvoir rotatoire spécifique de la quinamine, sous forme de nitrate (1).

(1) Dans ces calculs et dans les calculs de ce genre qui suivent, j'ai adopté, pour la quinamine, la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$.

Pour des solutions dans l'eau, dilution comprise entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{2}{100}$ $(\alpha)_D$ = → de 116°.3 à 116°.8

Pour des solutions dans l'alcool, dilution comprise entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{2}{100}$ $(\alpha)_D$ = → de 131°.3 à 131°.8

Le chlorate est également anhydre; il cristallise dans le système rhombique. Les formes les plus fréquemment observées étaient les doubles pyramides et les combinaisons $OP. \infty P. OP. \infty P. \bar{P}\infty$ et $\infty P. \breve{P}\infty$. Le sel se dissout dans 137 parties d'eau à 16° centigrades, mais beaucoup plus facilement dans l'alcool et dans l'eau à une température plus élevée. La solution aqueuse se colore de plus en plus en rouge brun, surtout en présence d'un excès d'acide chlorique à la lumière solaire ou sous l'influence de la chaleur.

Le *perchlorate* se sépare en cristaux anhydres des solutions aqueuses; ces cristaux appartiennent vraisemblablement au système monoclinique et constituent des jumeaux qui ont une grande analogie avec les formes jumelles du gypse. Les cristaux sont très-confus; considérés superficiellement, ils ressemblent en beaucoup de points à ceux de l'iodhydrate de quinamine.

Les solutions alcooliques du sel ont accusé les valeurs suivantes pour le pouvoir rotatoire spécifique du sel à 16° centigrades.

| Dissolvant. | Perchlorate pour 100 centimètres cubes de la solution. | | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|---|
| Alcool absolu.............. | 0gr.709 | → | 99°.3 |
| — ................ | 2gr.1335 | | 101°.8 |

D'après ces nombres, on calcule pour le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde sous forme de perchlorate, la dilution étant comprise entre $\frac{1}{140}$ et $\frac{1}{47}$ :

$(\alpha)_D$ = → de 131°.2 à 134°.3

Il n'a pas été possible de déterminer la forme cristalline de l'*iodhydrate*. La solubilité du sel dans l'eau est plus grande que celle du perchlorate. J'ai trouvé, en effet, qu'à 16° centigrades, une partie d'iodhydrate est dissoute par 71 parties d'eau. A une température

supérieure, il se dissout une beaucoup plus grande quantité du sel, et, de même que pour les sels précédemment décrits, l'iohydrate est beaucoup plus facilement soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Les déterminations du pouvoir rotatoire spécifique ont donné les résultats suivants pour des solutions alcooliques et pour une température de 16° centigrades.

| Dissolvant. | Iodhydrate pour 100 centimètres cubes de la solution. | | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|---|
| — | — | | — |
| Alcool absolu............... | 0gr.068 | → | 92°.5 |
| — ............... | 1gr.644 | | 94°.4 |
| — ............... | 2gr.310 | | 95°.8 |

On calcule d'après les nombres précédents, pour le pouvoir rotatoire spécifique des solutions de quinamine présentant les contractions indiquées, les valeurs comprises entre → 133°.0 et 135°.0.

Hesse dit que le *chloroplatinate de quinamine* se distingue des chloroplatinates analogues des autres sels de quinquina par sa grande solubilité dans l'eau. D'après Hesse, le chlorure de platine ne produirait un précipité jaune, floconneux, que dans des solutions très-concentrées du chlorhydrate, et ce précipité disparaîtrait par affusion d'un peu d'eau. De plus, le sel, dans sa solution aqueuse, étant facilement décomposé, Hesse a dû renoncer à préparer le chloroplatinate sec et à analyser cette combinaison.

Mais je me suis aperçu que l'assertion de Hesse repose sur une erreur. Le chloroplatinate de quinamine, une fois séparé, est *très-peu* soluble dans l'eau, et on peut le laver avec de l'eau sans que sa quantité diminue d'une manière sensible. Néanmoins, il est vrai que, quand on ajoute *ce que l'on appelle* le chlorure de platine à une solution de chlorhydrate de quinamine contenant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, il n'y a précipitation que quand la concentration est très-grande et que l'on ne précipite jamais tout l'alcaloïde d'une solution de chlorhydrate *neutre* de quinamine par un excès du réactif connu sous le nom de chlorure de platine, mais qu'une partie considérable dudit alcaloïde reste en solution.

La cause de cette apparente contradiction consiste en ce que le chloroplatinate est très-peu soluble dans l'eau pure, mais très-facilement soluble dans l'eau *contenant de l'acide chlorhydrique*. Or, d'après les recherches de Weber et Topsœ et d'après les expériences décisives de Jœrgensen (1), le réactif préparé par dissolution de platine dans l'eau régale et débarrassé autant que possible d'un excès d'acide chlorhydrique n'est point composé de *chlorure de platine* hydraté, mais de *chlorhydrate de chlorure de platine* hydraté (d'après Jœrgensen $PtCl^6H^2 + CH^2O$). De l'acide chlorhydrique est donc mis en liberté lorsqu'on mélange une solution du chlorhydrate neutre de quinamine avec le réactif susdit, et c'est cet acide qui tient en solution une partie du chloroplatinate. Il est évident que, si les solutions sont acides, la réaction est encore moins accusée.

La préparation du chloroplatinate de quinamine réussit parfaitement lorsqu'on mélange une solution concentrée du chlorhydrate neutre de quinamine avec une solution de chlorhydrate de chlorure de platine aussi longtemps qu'il continue à se déposer un précipité. On soumet ensuite la masse jaune, amorphe, à l'aspiration produite par la pompe *filtrante* de Bunsen, on lave à l'eau, on presse entre du papier à filtre et l'on dessèche à l'air.

Le sel ainsi préparé est assez stable; du moins il ne montre, dans le cours de plusieurs semaines, aucune trace de décomposition. Il supporte une température de 100° centigrade sans subir de décomposition profonde, et il ne perd alors que l'eau chimiquement combinée; sa couleur devient un peu plus sombre. A une température un peu plus élevée (de 120 à 130° centigrades), il paraît y avoir déjà décomposition. La combinaison se contracte et prend une coloration beaucoup plus sombre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XVI, p. 345.

Au contact de l'eau, le chloroplatinate est beaucoup moins stable qu'à l'état sec. Lorsqu'une petite quantité de la combinaison récemment précipitée et lavée reste, dans l'obscurité, sous l'eau pure, cette dernière se colore peu à peu en jaune très-clair; la diminution de volume du précipité étant à peine sensible, on voit par là combien est faible la solubilité du chloroplatinate dans l'eau *pure*. Au bout de quelques semaines, le sel solide se colore, comme le liquide, en rose, et enfin il ne reste (avec du platine réduit?) qu'une substance rose, presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; rassemblée sur un filtre et arrosée d'acide chlorhydrique concentré elle prend une couleur bleue; elle se dissout en faible partie dans l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique, en formant un liquide bleu clair, et généralement elle paraît être très-stable. Cette substance est probablement identique avec le produit qui se forme par la réaction du peroxyde de chlore sur la quinamine en présence de l'acide sulfurique libre.

La solution aqueuse très-faible du chlorhydrate de quinamine, absorbée dans du papier buvard, se transforme peu à peu en la même combinaison bleue, qui ne tarde pas à devenir rose quand on l'humecte avec de l'eau.

Les analyses du chloroplatinate de quinamine ont donné les résultats suivants :

1° 0gr.4479 de sel desséché à l'air ont perdu, à 100° centigrades, 0,0260 d'eau,
2° 0gr.5087 — 0.0299 —
3° 0gr.4300 de sel desséché à 100 degrés ont donné, lors de leur combustion avec du bichromate de plomb, dans un courant d'oxygène, 0.6802 de $CO^2$ et 0.2340 de $H^2O$.
4° 0gr.2333 de sel desséché à 100 degrés ont donné 0.3798 de $CO^2$ et 0.1223 de $H^2O$.
5° 0gr.4489 de sel desséché à 100 degrés ont abandonné, à la calcination, 0.0846 de platine.
6° 0gr.2404 de sel desséché à 100 degrés ont abandonné, à la calcination, 0.0472 de platine.
7° 0gr.4880 de sel desséché à l'air ont donné 0.0894 de platine et 0.3802 de AgCl.

De ces déterminations il résulte que la teneur du sel en eau est comprise entre 5.85 et 5.9 pour 100, ce qui s'accorde à peu près avec 3 molécules de $H^2O$ et 1 molécule de chloroplatine anhydre.

| | Calculé pour | |
|---|---|---|
| | $2(C^{19}H^{24}N^2O^2.HCl)PtCl^4$ | $2(C^{20}H^{26}N^2O^2.HCl)PtCl^4$ |
| C | 43.0 | 44.9 |
| H | 4.8 | 5.1 |
| Pt | 19.1 | 18.5 |
| Cl | 20.5 | 20.0 |

| | Trouvé. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| C | 43.1 | 44.2 | .... | .... | .... |
| H | 6.0 | 5.8 | .... | .... | .... |
| Pt | .... | .... | 18.8 | 19.6 | 19.5 |
| Cl | .... | .... | .... | .... | 20.5 |

De ces nombres résulte pour le sel sec la formule $2(QHCl).PtCl^4$, dans laquelle Q peut être exprimé soit par $C^{19}H^{24}N^2O^2$, soit par $C^{20}H^{26}N^2O^2$.

La teneur trop élevée en hydrogène que l'on a trouvée pourrait autoriser ce doute le chloroplatinate desséché à 100 degrés contient peut-être encore de l'eau chimiquement combinée. En raison des nombres trouvés pour le chlore et pour le platine, je crois pouvoir répondre négativement à cette question et devoir attribuer le nombre trop élevé trouvé pour l'hydrogène à une oclusion de ce gaz par la toile de cuivre employée pour l'analyse.

Les nombres trouvés ne laissent aucun doute sur la nature chimique de l'alcaloïde,

bien qu'ils ne présentent pas une concordance suffisante pour autoriser une conclusion touchant la grandeur moléculaire de la quinamine. Il appert, en effet, que la quinamine est une base *monoacide*. Ce fait coïncide merveilleusement, comme on le verra plus loin, avec les résultats des recherches relatives à l'influence de différents acides employés en excès sur le pouvoir rotatoire spécifique de la quinamine.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE DE LA QUINAMINE EN SOLUTION DANS UN EXCÈS DE DIFFÉRENTS ACIDES. — CONNEXITÉ PROBABLE ENTRE LA NATURE CHIMIQUE ET LE POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE.

De même que j'ai fait précédemment (1) pour la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, j'ai institué maintenant quelques recherches sur la modification que subit le pouvoir rotatoire de la quinamine, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de différents acides. Dans toutes les expériences, 1 molécule de l'alcaloïde, exprimée en milligrammes, a toujours été dissoute dans la quantité d'acide exigée, étendue d'eau, puis portée, par addition d'eau à un volume de 20 centigrammes cubes.

Les observations ont été instituées à 16° centigrades et se rapportent à la ligne jaune du sodium.

Les résultats sont brièvement résumés dans le tableau suivant :

| MOLÉCULES D'ACIDE POUR 1 MOLÉCULE D'ALCALOÏDE | $ClH$ | $NO^3H$ | $ClO^3H$ | $C^2H^4O^2$ | $CH^2O^2$ | $SH^2O^4$ | $C^2H^2O^4$ | $PO^4H^3$ (1) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/2 | » | » | » | » | » | +115°.8 | +116°.8 | » |
| 1 | +114°.4 | +116°.5 | +116°.1 | +116°.2 | +114°.7 | 116°.4 | 118°.1 | +117°.3 |
| 1 1/2 | » | » | » | » | » | 116°.8 | » | » |
| 2 | 117°.6 | 116°.8 | 116°.0 | 116°.6 | 117°.2 | 116°.4 | 117°.5 | 117°.2 |
| 3 | 116°.9 | 117°.7 | » | 116°.9 | » | » | » | » |
| 3 1/2 | » | » | » | » | » | 116°.3 | » | » |
| 4 | 117°.1 | 117°.0 | 117°.2 | 117°.5 | 117°.5 | » | 117°.2 | 116°.6 |
| 5 | » | » | » | 118°.0 | » | 116°.5 | » | » |
| 6 | » | » | » | » | » | » | 117°.2 | » |
| 7 | 117°.3 | 116°.7 | » | » | » | » | » | » |
| 8 | » | » | 116°.3 | » | » | » | » | 116°.7 |
| 10 | 117°.0 | » | » | 118°.0 | 116°.5 | 116°.6 | 116°.8 | » |
| 12 | » | 114°.8 | » | » | » | » | » | » |
| 15 | » | » | 115°.2 | » | » | » | » | » |
| 20 | 115°.9 | 114°.4 | » | 117°.9 | 116°.8 | 114°.9 | » | 116°.2 |
| 30 | 112°.8 | » | » | » | » | 111°.3 | » | » |
| 40 | 108°.2 | » | » | 117°.9 | » | » | » | » |
| 60 | » | » | » | » | 116°.6 | » | » | » |

(1) Il a été impossible de dissoudre l'alcaloïde, même à une douce chaleur, avec 1/3 et 2/3 de molécule de $PO^4H^3$.

Les résultats que je viens d'indiquer concordent en beaucoup de points, on le voit, avec ceux d'un travail analogue, entrepris précédemment sur les alcaloïdes du quinquina, plus généralement connus.

La quinamine nous montre, elle aussi, que le pouvoir rotatoire spécifique de l'alca-

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 51 et suivantes.

loïde atteint un maximum lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'acide, puisqu'il diminue constamment lorsque la quantité d'acide augmente. L'explication précédemment donnée pour ce phénomène pourra servir également ici.

On remarque cependant des résultats qui, à maints égards, diffèrent beaucoup de ceux obtenus précédemment.

Ce qui saute d'abord aux yeux, c'est que les maxima du pouvoir rotatoire spécifique pour les divers acides employés dans ces recherches concordent beaucoup plus, relativement à la quinamine qu'en ce qui concerne les autres bases. On le voit facilement à l'inspection du tableau suivant qui comprend les maxima pour la quinamine :

| Acide employé. | Maximum observé. |
|---|---|
| — | — |
| Acide oxalique | + 118°.1 |
| — acétique | 118°.0 |
| — nitrique | 117°.7 |
| — chlorhydrique | 117°.6 |
| — formique | 117°.5 |
| — phosphorique | 117°.3 |
| — chlorique | 117°.2 |
| — sulfurique | 116°.8 |

La plus grande différence entre les divers nombres comporte à peine 1 pour 100 de la totalité du pouvoir rotatoire spécifique.

Ce fait me paraît avoir une grande importance. La concordance des maxima entre eux a vraisemblablement pour cause une loi naturelle que l'on pourrait formuler provisoirement ainsi : *le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes est modifié de même manière par divers acides, pourvu que les combinaisons chimiques qui se produisent puissent être placées sur la même ligne, au point de vue de la saturation de l'alcaloïde par l'acide.*

Les expériences faites précédemment sur les quatre principaux alcaloïdes du quinquina ont fourni des résultats qui ne paraissent pas d'accord avec cette hypothèse; car j'ai trouvé que, pour ces corps, les maxima présentent des différences très-considérables, les uns par rapport aux autres; ces différences peuvent constituer quelquefois jusqu'à 5 ou 6 pour 100 de la totalité du pouvoir rotatoire spécifique.

Mais on peut demander : ces différences ne sont-elles pas explicables, *en partie*, par l'influence que le degré de concentration exerce sur le pouvoir spécifique, en partie, par une attitude différente des bases *biacides* telles que la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, vis-à-vis des divers acides, en ce qui concerne la saturation?

A l'inspection des tableaux graphiques que j'ai données précédemment, il devient évident que les acides organiques faibles, comme l'acide acétique, sont fixés beaucoup plus difficilement par ces bases que les acides inorganiques plus énergiques.

Un second point mérite de fixer l'attention : pour la *quinamine*, contrairement aux phénomènes observés pour la *quinine*, la *quinidine*, la *cinchonine* et la *cinchonidine*, le maximum du pouvoir rotatoire spécifique est presque déjà atteint lorsqu'on a ajouté à la base 1 molécule d'un acide monobasique ou une $^1/_2$ molécule d'un acide bibasique. La grande différence entre la quinamine et les quatre autres alcaloïdes ressort particulièrement lorsque l'on considère l'influence d'acides organiques relativement faibles (tels que l'acide acétique et l'acide formique). Pour les quatre bases les plus connues, si on y ajoute 2 molécules d'acide acétique ou 2 molécules d'acide formique, le pouvoir rotatoire spécifique est notablement *plus faible* que le maximum pouvant être atteint; pour la quinamine, au contraire, si on lui ajoute une quantité d'acide exactement suffisante pour la dissolution complète, on observe un pouvoir rotatoire spécifique qui ne diffère pas considérablement du maximum pouvant être atteint. Je renvoie, pour les détails, au tableau suivant, qui peut se passer d'explication :

| | QUININE | QUINIDINE (conquinine) | CINCHONINE | CINCHONIDINE | QUINAMINE |
|---|---|---|---|---|---|
| Pouvoir rotatoire spécifique, lors de l'addition d'une molécule d'acide *acétique* à 1 molécule d'alcaloïde.... | point déterminé | point déterminé | point déterminé | point déterminé | + 116°.2 |
| Pouvoir rotatoire spécifique, lorsqu'on ajoute 2 molécules d'acide *acétique* à 1 molécule d'alcaloïde......... | — 191°.1 | + 248°.6 | + 217°.3 | — 136°.1 | + 116°.6 |
| Maximum du pouvoir rotatoire spécifique, sous l'influence de l'acide acétique. | — 278°.9 | + 318°.4 | + 250°.5 | — 173°.8 | + 118°.0 |
| Pouvoir rotatoire spécifique, lorsqu'on ajoute 1 molécule d'acide *formique* à 1 molécule d'alcaloïde........ | point déterminé | + 236°.3 | point déterminé | point déterminé | + 114°.7 |
| Pouvoir rotatoire spécifique, lorsqu'on ajoute 2 molécules d'acide *formique* à 1 molécule d'alcaloïde.......... | — 172°.6 | + 286°.2 | + 242°.2 | — 157°.0 | + 117°.2 |
| Maximum du pouvoir rotatoire spécifique, sous l'influence de l'acide formique | — 280°.6 | + 325°.8 | + 258°.9 | — 177°.9 | + 117°.5 |

Je crois que si la quinamine se comporte autrement que les autres bases du quinquina, en ce qui concerne la modification du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence des acides, ce fait doit être attribué à ce que la quinamine est une base *monoacide* et à ce que les quatre autres corps, au contraire, possèdent un caractère biacide. La composition des divers chloroplatinates répond parfaitement à ces différences.

Il ne me paraît point invraisemblable que ce qui a été observé pour les alcaloïdes du quinquina se produise aussi pour d'autres alcaloïdes, et, *par conséquent, que la détermination du pouvoir rotatoire spécifique d'un alcaloïde, auquel on ajoute différentes quantités d'acide, ne fournisse un moyen d'apprécier le caractère chimique de cet alcaloïde et de décider s'il est monoacide, biacide ou polyacide à un degré différent.* Je me réserve de contrôler la valeur de cette hypothèse par des recherches plus étendues.

On peut constater, à l'examen du tableau précédent, du pouvoir rotatoire spécifique de la quinamine, que cet alcaloïde, sous forme de sels neutres en solutions aqueuses, possède toujours à peu près le même pouvoir rotatoire spécifique. Il était intéressant de rechercher si l'on observerait aussi ce phénomène sur des solutions de sels de quinamine dans d'autres liquides neutres. Dans ce qui précède, j'ai mentionné quelques sels cristallins dont le pouvoir rotatoire spécifique, lorsqu'ils sont dissous dans l'alcool absolu, a été déterminé. On calcule, pour le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde :

D'après le pouvoir rotatoire spécifique du nitrate $(\alpha)_D$ = de + 131°.3 à 131°.8 (quinamine)
— de l'iodhydrate $(\alpha)_D$ = de + 130°.0 à 135°.0 —
— du perchlorate $(\alpha)_D$ = de + 131°.2 à 134°.3 —

Ici également, on observe une grande concordance. Dans les expériences précédentes que j'avais faites sur la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, je n'avais *point* trouvé une aussi grande concordance dans le pouvoir rotatoire spécifique de la base, sous la forme de ce que l'on appelle sels normaux ou neutres, ce qui doit peut-être encore être attribué à la nature bibasique de ces corps, par laquelle l'influence de divers acides se manifeste différemment dans la formation de sels neutres.

# COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA QUINAMINE

Par M. O. Hesse (1).

Passant en revue les alcaloïdes de quinquina (2), j'ai proposé pour la quinamine la formule $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$, et j'ai dit que mes nouveaux résultats s'appliquent beaucoup mieux à cette formule qu'à l'ancienne : $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$. Mon intention était de retenir ces résultats jusqu'à ce que je fusse en situation de communiquer en totalité mon travail approfondi sur cet alcaloïde. Mais Oudemans (3) ayant récemment traité à nouveau ce sujet, je ne crois pas devoir conserver plus longtemps ces résultats par devers moi.

Je me suis servi, pour les analyses, de substance desséchée à 100 degrés.

I. Substance de l'écorce du tronc de *C. succirubra* (Darjeeling) :

0gr.225 ont donné 0.6045 de $CO^2$ et 0.155 de $H^2O$.

II. d° d'une autre préparation :

0gr.3105 ont donné 0.8325 de $CO^2$ et 0.2165 de $H^2O$.

III. d° d'une troisième préparation :

0gr.256 ont donné 0.6855 de $CO^2$ et 0.179 de $H^2O$.

IV. Substance provenant de l'écorce du tronc de *C. succirubra* (Nilgiris) :

0gr.3067 ont donné 0.8215 de $CO^2$ et 0.216 de $H^2O$.

V. Substance provenant de l'écorce lavée (4) de *C. succirubra* (Nilgiris) :

0gr.224 ont donné 0.5995 de $CO^2$ et 0.1545 de $H^2O$.

VI. Substance provenant des rameaux les plus minces de *C. succirubra* (Darjeeling) :

0gr.2527 ont donné 0.6825 de $CO^2$ et 0.180 de $H^2O$.

VII. Substance de l'écorce de *C. calisaya*, var. Schuhkrafft (Bolivie) :

0gr.1687 ont donné 0.4545 de $CO^2$ et 0.1205 de $H^2O$.

| | Calculé d'après : | |
|---|---|---|
| | $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$ | $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$ |
| C | 73.07 | 73.62 |
| H | 7.69 | 8.04 |

| | Trouvé. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | Moyenne. |
| C | 73.28 | 73.12 | 73.06 | 73.04 | 72.99 | 73.65 | 73.47 | 73.23 |
| H | 7.65 | 7.74 | 7.76 | 7.83 | 7.67 | 7.93 | 7.93 | 7.78 |

On voit que les résultats des analyses I — V concordent parfaitement avec les valeurs correspondantes exigées par la formule $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$.

Pour VI et VII, j'ai trouvé une quantité d'hydrogène inférieure à celle qu'exigerait la formule antérieure $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$, mais, à tout prendre, on pourrait prévoir pour ces deux préparations la formule $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$. Il était donc possible qu'il y eût deux substances différentes, $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$ et $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$, d'autant plus que la substance servant au numéro VI avait été préparée au moyen de la même qualité d'écorce que la précédente en 1872.

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIX, p. 333.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2152.

(3) *J. Liebig's Annalen*, t. CXCVII, p. 48.

(4) Cette espèce d'écorces de quinquina est nommée dans le commerce anglais *renewed Bark*.

Toutefois des recherches ultérieures m'ont permis de constater que la matière ayant servi à l'analyse VI ne différait pas le moins du monde des autres substances sous le rapport du point de fusion, de la solubilité, de l'attitude en présence des acides et de la lumière polarisée.

J'ai étudié tout particulièrement la transformation de ces substances en apoquinamine $C^{19}H^{22}N^{2}O$. En effet, si le numéro VI contenait la combinaison de $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}$, on devait, en employant l'acide bromhydrique, obtenir 1 molécule de bromure de méthyle, conformément à l'équation :

$$C^{20}H^{26}N^{2}O^{2} + HBr = C^{19}H^{22}N^{2}O + CH^{3}Br + H^{2}O.$$

L'expérience a appris cependant que, dans ces conditions, il ne se formait pas de bromure de méthyle. On doit conclure de là que l'excédant de carbone de la matière ayant servi au numéro VI provenait de quelques circonstances accidentelles. La même conclusion s'appliquera à l'alcaloïde obtenu au moyen du *C. Calisaya Schuhkrafft.*

La nouvelle formule a été heureusement confirmée par les déterminations de poids moléculaire ; deux déterminations de ce genre ont été exécutées.

Déjà précédemment j'avais exécuté de telles déterminations de l'iodhydrate ; toutefois, je n'avais pu employer que de petites quantités de quinamine. Il était encore possible, alors que le sel en question ne fût pas tout à fait pur. Mais de grandes quantités de quinamine que j'avais préparées dans l'intervalle (de 1873 à 1877) me permirent d'obtenir de l'iodhydrate cristallisant facilement et tout à fait pur.

1gr.0715 de ce sel desséché à 100 degrés ont donné 0.5697 de AgI.

Ce résultat correspond à la formule :

$$C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}.HI.$$

| | La formule exige: | On a trouvé: |
|---|---|---|
| | — | — |
| I. | 28,86 | 28.72 |

Oudemans, analysant le même sel, a trouvé entre 28.6 et 28.9 pour 100 de I, ce qui coïncide avec mon résultat. Quant à la solubilité de l'iodhydrate, on peut ajouter, d'après mes expériences, que à 15 degrés 1 partie de sel se dissout en 79 parties d'eau. Oudemans trouve pour 16 degrés la solubilité de 1 : 71 (1).

Une seconde détermination de poids moléculaire a été opérée avec le sel de platine correspondant. On obtient le chlorhydrate de chloroplatinure de quinamine, comme je l'ai déjà dit antérieurement, en ajoutant la solution de platine à la solution concentrée du chlorhydrate.

Il se produit alors un précipité jaune pâle qui se laisse bien laver à l'eau froide. Une condition nécessaire pour la production de ce précipité est, comme Oudemans le fait remarquer très-justement, que les solutions ne contiennent pas d'acide libre, parce que le sel s'y dissout assez facilement. Du reste, le sel de platine fraîchement précipité est assez soluble dans l'eau pure, mais, après avoir été desséché à l'air, il ne s'y dissout que faiblement. Humide, il se décompose bientôt, surtout à la lumière, en prenant une coloration foncée ; mais à l'état sec on peut le conserver longtemps sans qu'il subisse de modification.

0gr,2136 de sel desséché à l'air ont donné à 110 degrés :
0gr.008 de $H^{2}O$, et à la combustion 0.0389 de Pt.

---

(1) Relativement à la détermination de solubilité que j'avais exécutée antérieurement pour la quinamine et l'éther, Oudemans pense que j'avais employé un éther impur. Cette opinion n'est pas exacte ; j'avais employé un éther *aussi pur que possible.* Je crois plutôt que la différence tient à la température de l'essai. En effet, 1 partie de quinamine se dissout dans 32 parties d'éther à 20 degrés (Hesse), dans 47parties.6 d'éther à 16 degrés (Oudemans) et dans 55 parties d'éther à 15 degrés (Hesse). La solubilité de l'alcaloïde augmente notablement pour une élévation modérée de température.

De là résulte la formule :

$$C^{19}H^{24}N^2O^2 . PtCl^6H^2 + 2H^2O.$$

| | La formule exige : | On a trouvé : |
|---|---|---|
| Pt............. | 18.46 | 18.26 |
| $2H^2O$.......... | 3.37 | 3.75 |

Oudemans a trouvé pour le chloroplatinate 3 molécules d'eau, savoir : 5.85 et 5.9 pour 100. Cette différence tient peut-être à ce que mon sel ayant été conservé pendant plusieurs mois aurait peut-être perdu un peu d'eau. Je me propose de préparer ce sel à nouveau ; j'insérerai le résultat de l'analyse dans une communication ultérieure sur la quinamine. Relativement au pouvoir optique de la quinamine, j'ai dit en 1873 que l'alcaloïde en question pour $p = 0.8378$, en solution alcoolique, et lorsque $t = 15$ degrés, possède un pouvoir rotatoire modifié $(\alpha_D) = + 106°8$. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire modifié de cette substance en 1877, et j'ai trouvé pour $p = 2$ et $t = 15$ degrés, les valeurs suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Pour l'alcool à 97 volumes pour 100, employé comme dissolvant, | $(\alpha)_D$ | $= + 104.50$ |
| Pour le chloroforme — — | $(\alpha)_D$ | $= + 93.50$ |
| Pour l'eau et 1 molécule de H Cl — — | $(\alpha)_D$ | $= + 116.03$ |
| Pour l'eau et 3 molécules de H Cl — — | $(\alpha)_D$ | $= + 117.18$ |

Ces expériences indiquent pour l'alcool à 97 pour 100 en volume un nombre beaucoup plus élevé que celui trouvé par Oudemans pour l'alcool absolu.

La différence en question tient à ce que le pouvoir rotatoire de la substance dont il s'agit augmente quand on agite un peu d'eau à l'alcool absolu. On a observé antérieurement le même fait au sujet de la quinine et des autres alcaloïdes relativement à la solution du chloroforme, il faut dire que le résultat trouvé par Oudemans concorde avec le mien. Pour la solution chlorhydrique, laquelle contenait 1 molécule d'acide pour 1 molécule d'alcaloïde, j'ai obtenu un nombre un peu plus grand que celui déterminé par Oudemans, mais se rattachant à celui que cet investigateur a obtenu en employant l'acide nitrique, l'acide chlorique, l'acide acétique et l'acide sulfurique.

---

# DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE LA QUININE

Par M. W. Ramsay, Ph. D.

Assistant tutorial de chimie à l'Université de Glasgow.

Et J-J. Dobbie, M. A.,

« Écolier clerc » en sciences nat., Université de Glasgow (1).

## PREMIER MÉMOIRE

### Oxydation par le permanganate.

Cloez et Guignet (2), en oxydant la quinine par le permanganate de potassium, ont obtenu du nitrate et du carbonate de potassium et un *acide particulier*.

En vue d'examiner cet acide et les autres produits de décomposition de la quinine, nous avons répété leur expérience.

L'oxydation et la séparation subséquente de l'acide ont été conduites de la manière suivante :

(1) *Journal of the Chemical Society*, mars 1878, p. 102, et avril 1879, p. 189.

(2) *Comptes-rendus*, 1853, t. XLVII, p. 710.

5 grammes de quinine ont été traités par 50 grammes de permanganate à la température ordinaire; une douce chaleur était seulement appliquée pour faire commencer l'action. Lorsque la réduction du permanganate était complète, le liquide était séparé, par filtration, du bioxyde de manganèse et neutralisé par l'acide nitrique. En ajoutant du nitrate de plomb à la solution neutre et chaude, on obtenait un précipité blanc caillebotté, de l'acide inconnu. Ce sel était décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; l'acide mis en liberté était séparé du sulfure de plomb par filtration et évaporé à siccité. Le résidu était repris par l'alcool; la solution alcoolique déposait, par le repos, une substance rouge pulvérulente. L'acide libre, séparé de la poudre rouge, était précipité par le nitrate d'argent, et le sel d'argent était traité, comme le sel de plomb, par l'hydrogène sulfuré. Le liquide séparé du sulfure de plomb, par filtration, étant évaporé lentement au-dessus de l'acide sulfurique, donnait de délicats cristaux aciculaires de l'acide libre. Une petite portion de l'acide libre ainsi mis en liberté émettait, étant chauffée, l'odeur caractéristique de la décomposition de l'*acide dicarbopyridénique* par la chaleur et apportait une forte preuve en faveur de l'identité de l'acide produit au moyen de la quinine avec celui que le professeur Dewar obtenait en oxydant la picoline par le permanganate de potassium.

L'acide provenant de la quinine a été obtenu sous deux formes différentes, c'est-à-dire en plaques et en courts prismes. Toutefois, nous n'avons pas réussi à obtenir les longues aiguilles d'une finesse capillaire, en lesquelles l'acide dicarbopyridénique cristallise quand il est exempt d'eau.

Par chauffage à 100° centigrades, continué pendant plusieurs heures :

0gr.3373 de l'acide ont perdu 0.0324 = 9.6 pour 100.
$C^7H^5NO^4H^2O$ contient 9.83 pour 100 de $H^2O$.

La combustion de 0gr.1334 d'acide a donné :

0gr.338 de $H^2O$ ; 0.218 de $CO^2$ = 3.16 pour 100 de H et 44.56 pour 100 de C.

L'acide dicarbopyridénique contient :

| | |
|---|---|
| H............ | 3.00 pour 100. |
| C............. | 50.30 — |

Le carbone de l'acide obtenu au moyen de la quinine est donc de 5 et 6 pour 100 inférieur à celui de l'acide dicarbopyridénique; mais, comme la quantité brûlée était très-petite et apparemment point tout à fait pure, la proximité entre les résultats obtenus par l'expérience et la proportion de C et de H calculée pour 100, considérée en même temps que les faits qui seront mentionnés, peut rendre l'identité des acides au moins hautement probable. Un examen qualitatif de l'acide a montré qu'il contenait de l'azote.

Vu la difficulté d'éliminer entièrement la poudre rouge déjà mentionnée et dont une trace se précipite toujours avec les sels, il a été trouvé impossible de faire une exacte détermination du point de fusion. Le plus pur spécimen obtenu noircissait au-dessous de 200 degrés et fondait apparemment à 251-252 degrés. Le point de fusion de l'acide dicarbopyridénique est à 237°.5; mais on ne peut l'observer que quand on essaie des spécimens absolument purs. Avec le sulfate ferreux, l'acide a donné la couleur rouge caractéristique de l'acide dicarbopyridénique.

Le sel d'argent de l'acide se précipite dans une solution bouillante, sous forme d'un précipité blanc caillebotté :

0gr.1425 du sel ont donné 0.0801 de Ag = 56.21 pour 100.

Le sel neutre de l'acide dicarbopyridénique contient 56.69 pour 100 de Ag.

Le sel d'argent, quand on le chauffe, se comporte comme le sulfocyanure de mercure. Le sel d'argent de l'acide dicarbopyridénique offre la même particularité.

Quand on a titré l'acide au moyen d'une solution moyenne de potasse :

0gr.2948 d'acide ont exigé pour la neutralisation 0.1692 de $K^2O$ = 0.1404 de K.

En rapportant à l'hydrogène, par le calcul, cette quantité de potassium, nous avons trouvé 0gr.00358 pour le poids de l'hydrogène remplacé par le potassium; par conséquent :

$$0^{gr}.2948 - 0.00358 + 0.1404 = 0.43162 = \text{la quantité de sel de potassium formé}$$

$$\text{et } \frac{100 \times 0.1404}{0.43162} = 32.50 \text{ pour } 100.$$

La proportion de potassium pour 100 dans le sel neutre est donc de 32.50.

Le sel correspondant de l'acide dicarbopyridénique contient 32.15 pour 100 de K.

Nous avons titré de la même manière l'acide retiré des produits d'une autre oxydation par la soude :

0gr.0792 d'acide ont exigé pour leur neutralisation 0.0239 de $Na^2O$ = 0.0218 de Na.

En rapportant, par le calcul, à H, connu auparavant, nous trouvons 0gr.00095. Par conséquent :

$$0^{gr}.0792 - 0.00095 + 0.0218 = \text{poids du sel};$$

$$0^{gr}.10015 \text{ et } \frac{100 \times 0.0218}{0.10015} = 21.76 \text{ pour } 100.$$

La proportion centésimale de Na dans le sel = 21.76.

Le sel neutre de sodium de l'acide dicarbopyridénique contient 21.80 pour 100 de Na.

Ces résultats, — l'analyse du sel d'argent et du sel alcalin, l'analyse de l'acide lui-même et la manière dont il se comporte quand on le brûle, ainsi qu'avec les sels ferreux, — ne paraissent guère laisser de doute quant à l'identité de l'acide que nous avons obtenu au moyen de la quinine, avec celui obtenu de la même manière au moyen de la picoline.

Malheureusement, les prix très-élevés de la quinine nous ont empêché, en premier lieu, d'opérer avec une assez grande quantité pour obtenir une quantité d'acide suffisante pour une investigation complète. Nous étant assurés combien économiquement l'acide pouvait être séparé, nous avions l'intention de répéter nos expériences sur une plus grande échelle; mais comme l'attention d'autres chimistes (1) a été récemment attirée sur le même acide, nous croyons qu'il n'est pas nécessaire d'excuser la publication immédiate de nos résultats sur leur forme imparfaite actuelle.

Il a été mentionné que quand on dissolvait dans l'alcool le résidu obtenu par évaporation du liquide séparé du sel de plomb, par filtration, la solution, après un repos de quelque temps, donnait un dépôt rouge. Cette substance rouge est probablement un produit d'oxydation imparfaite et paraît être identique avec la quinétine de Marchand obtenue par l'oxydation de la quinine au moyen du peroxyde de plomb et de l'acide sulfurique. Si l'oxydation de la quinine par le permanganate de potassium, au lieu d'être conduite à la température ordinaire, est effectuée à 100° centigrades, la quantité de substance rouge ainsi obtenue est moindre et le rendement d'acide plus considérable.

M. Marchand ayant eu l'obligeance de nous donner les détails de sa méthode d'oxydation par le peroxyde de plomb, nous avons préparé une certaine quantité de quinétine. En soumettant cette quinétine à l'oxydation par le permanganate, nous avons obtenu un acide apparemment identique avec celui que fournit l'oxydation directe de la quinine.

A présent nous nous occupons d'étudier la nature de la quinétine de M. Marchand, et dans notre prochain Mémoire, nous donnerons les résultats de cette investigation, avec ceux d'expériences relatives à l'action de l'hydrate de baryum et de divers agents oxydants sur la quinine et les alcaloïdes de la même famille.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877 p. 1930.

## SECOND MÉMOIRE

### Oxydation de la quinine, de la quinidine (conquinine), de la cinchonine et de la cinchonidine par le permanganate.

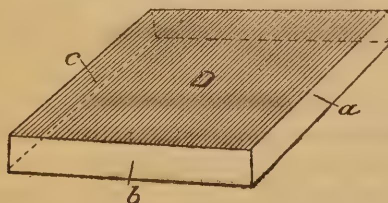
Dans notre premier Mémoire sur ce sujet, nous avons publié les résultats d'expériences préliminaires sur l'oxydation de la quinine. Nous avons, depuis, continué ces expériences et étendu nos investigations à la quinidine (conquinine), l'isomère de la quinine, ainsi qu'à la cinchonine et à son isomère, la cinchonidine. Les quatre bases ont fourni, par oxydation opérée au moyen du permanganate, un acide qui, autant que permet d'en juger notre examen de ses caractères physiques et chimiques, est un seul et même corps. Toutefois, dans ce Mémoire, nous tiendrons séparés les résultats relatifs à l'acide dérivé de chaque base, et, pour plus de commodité, nous désignerons chaque acide en indiquant la base dont il provient. Nous emploierons l'expression acides mélangés pour l'acide obtenu au moyen des résidus contenant les produits d'oxydation de tous les quatre alcaloïdes.

L'oxydation a été conduite de la manière qui a déjà été décrite ; mais la méthode suivante a été trouvée plus convenable que celle précédemment employée pour la séparation de l'acide.

La liqueur fortement alcaline séparée du bioxyde de manganèse par filtration était neutralisée par l'acide nitrique et l'on ajoutait du chlorure de baryum qui précipitait la matière organique; le précipité était blanc et caillebotté. Ce précipité, après lavage à froid, était traité par l'acide sulfurique, en quantité insuffisante pour décomposer tout le sel. Le liquide contenant l'acide organique était filtré et évaporé. Le résidu du sel de baryum restant, mélangé avec le sulfate de baryum, était ensuite traité par un excès d'acide sulfurique et jeté sur le filtre; l'acide organique contenu dans la liqueur filtrée était précipité à l'état de sel de cuivre, et finalement on le récupérait en décomposant le sel par l'hydrogène sulfuré. L'acide préparé au moyen du sel de baryum peut être purifié complétement par un petit nombre de cristallisations. La récolte d'acide provenant de chaque base était supérieure à 10 pour 100.

Pur, l'acide cristallise en plaques bien formées, transparentes, incolores, qui ordinairement s'accroissent en amas. Nous devons à l'obligeance de M. Baker, du *Owens College*, la description suivante des cristaux de cinchonine :

« Plaques rectangulaires, dont les faces larges sont un peu frustes et généralement courbes et dont les faces angulaires ont un éclat adamantin. Aucune autre forme n'était développée. Sous le stauroscope, on ne voyait ni courbes, ni croix, mais le cristal dépolarisait la lumière polarisée, de la lumière apparaissant sur un fond sombre :




| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Premier cristal............ | *a* : *b* | 89°.58′ | *b* : *c* | 89°.57′ |
| | 179°.55′ au lieu de 180 degrés. | | | |
| Second cristal........... | *a* : *b* | 90°.7′ | | |
| Troisième cristal........ | *a* : *b* | 89°.55′ | *b* : *c* | 89°.45′ |
| | *d* : *a* | 90°.7′ | | |

les angles interfaciaux sont donc apparemment des angles droits. »

Les cristaux des autres acides ne peuvent être distingués de ceux de l'acide de la cinchonine.

Chauffés dans un tube capillaire, au bain de paraffine, les quatre acides noircissent à

200° centigrades et se décomposent à 256-257 degrés. Ces propriétés ont été confirmées par de nombreuses expériences.

Desséchés à 100 degrés pendant un laps de temps considérable, tous les quatre acides perdent leur eau de cristallisation.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide de la cinchonine...... | 1gr.3597 ont perdu | 0.1512 | = | 11.1 pour 100. | |
| | 0gr.7346 — | 0.0702 | = | 9.55 | — |
| Acide de la quinine......... | 0gr.4360 — | 0.0445 | = | 10.2 | — |
| Acide de la quinidine....... | 0gr.3020 — | 0.0333 | = | 11.0 | — |
| | 0gr.0865 — | 0.0992 | = | 10.63 | — |

Soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, l'acide se décompose avec formation d'une substance rouge amorphe qui est probablement un produit de réduction et qui, comme il a été suggéré précédemment, peut être identique avec la quinétine de Marchand. Quand on évapore un mélange de l'acide et cette substance rouge, une violente action se manifeste; à un certain degré de concentration, la couleur rouge s'évanouit, et il se dégage de l'acide carbonique en quantité. C'est en raison de l'action décomposante de l'hydrogène sulfuré que la préparation de l'acide, au moyen du sel de plomb, a été abandonnée.

La combustion de l'acide a donné les résultats suivants :

*Acide de la quinine.*

| | C pour 100. | H pour 100. |
|---|---|---|
| 0gr.3463 d'acide ont donné 0.5869 de $CO^2$ et 0.0837 de $H^2O$; d'où....... | 46.27 | 2.65 |
| 0gr.2440 — 0.4143 — 0.0602 — ....... | 46.29 | 2.73 |

*Acide de la cinchonine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.2595 d'acide ont donné 0.4407 de $CO^2$ et 0.0694 de $H^2O$; d'où...... | 46.28 | 2.93 |

*Acide de la quinidine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3338 d'acide ont donné 0.5697 de $CO^2$ et 0.0780 de $H^2O$; d'où....... | 46.52 | 2.56 |

*Acide de la cinchonidine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3330 d'acide ont donné 0.5720 de $CO^2$ et 0.0764 de $H^2O$; d'où....... | 46.84 | 2.54 |

*Acide mélangé.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3551 d'acide ont donné 0.6010 de $CO^2$ et 0.0821 de $H^2O$; d'où....... | 46.16 | 2.56 |

---

## Dosages d'azote selon la méthode de Will et Warrentrapp.

*Acide de la quinine.*

| | | N pour 100. |
|---|---|---|
| 0gr.2733 d'acide ont donné 0.1321 de Pt métallique | = 0.01871 de N | = 6.84 |
| 0gr.3189 — 0.1658 — | = 0.02349 — | = 7.36 |

*Acide de la cinchonine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3010 d'acide ont donné 0.1555 de Pt métallique | = 0.02203 de N | = 7.32 |

*Acide de la quinidine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3038 d'acide ont donné 0.1547 de Pt métallique | = 0.02192 de N | = 7.21 |

*Acide de la cinchonidine.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.3047 d'acide ont donné 0.1658 de Pt métallique | = 0.02349 de N | = 7.69 |

*Acide mélangé.*

| | | |
|---|---|---|
| 0gr.2931 d'acide ont donné 0.1518 de Pt métallique | = 0.0215 de N | = 7.33 |
| 0gr.3017 — 0.1561 — | = 0.0221 de N | = 7.36 |

SELS DE L'ACIDE

Les sels de potassium et de sodium, préparés par neutralisation au moyen de la potasse

et de la soude respectivement, sont des corps déliquescents, très-solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool.

Le titrage de l'acide par la soude a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Acide de la cinchonine.......... | 24.84 pour 100 de Na. | |
| — cinchonidine........ | 24.70 | — |
| — quinidine........... | 23.54 | — |

Le titrage de l'acide par la potasse a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Acide de la cinchonine.................... | 36.1 pour 100 de K. | |
| — quinine (deux expériences)..... | 36.1 | — |

On avait préparé le sel de la quinine en neutralisant l'acide par l'ammoniaque et en évaporant à siccité :

*Acide mélangé.*

$0^{gr}.4300$ ont donné par évaporation 0.1200 = 21 pour 100 d'ammoniaque.

SELS D'ARGENT

Il existe trois sels d'argent. Quand on neutralise l'acide par l'ammoniaque et qu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution froide, il se forme immédiatement un précipité blanc, caillebotté :

*Acide mélangé.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^{gr}.4445$ de sel d'argent ont perdu par ignition | 0.1774 | et ont laissé | 0.2671 | = | 60.05 | pour 100 de Ag. |
| $0^{gr}.4176$ — — | 0.1690 | — | 0.2486 | = | 59.54 | — de Ag. |

De la solution chaude contenant un peu d'acide nitrique libre, il s'est séparé, après addition de $AgNO^3$, un sel contenant moins d'argent que le précédent et cristallisant en touffes rayonnées de longues aiguilles incolores :

*Acide de la quinidine.*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^{gr}.5787$ de sel ont donné | 0.3837 | de chlorure d'argent | = | 0.2888 | de Ag | = | 49.9 | pour 100 de Ag. |
| $0^{gr}.4670$ — | 0.2995 | — | = | 0.2262 | — | = | 48.4 | — |
| $0^{gr}.2790$ — | 0.1765 | — | = | 0.1327 | — | = | 47.48 | — |
| $0^{gr}.4100$ — | 0.3969 | — | = | 0.2997 | — | = | 48.48 | — |
| $0^{gr}.3252$ — | 0.2090 | — | = | 0.157 | — | = | 48.5 | — |

# NOTE SUR LA SAFRANINE

Par MM. R.-S. Dale, B. A., et C. Schorlemmer, F. R. S.

Cette belle matière colorante fut découverte par W. H. Perkin dans les sous-produits de la fabrication de la mauvéine. Quelque temps après cette découverte, les auteurs ont commencé des recherches sur ce sujet. Ils ont préparé une certaine quantité de safranine en ajoutant graduellement du bioxyde de manganèse dans une solution bouillante de mauvéine dans l'acide sulfurique dilué; cette solution, portée ensuite à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle prenne une coloration rouge, fut neutralisée par le carbonate de soude et filtrée. La safranine impure fut ensuite précipitée par addition de sel marin.

Le résidu resté sur le filtre consistait en une matière colorante violette que l'on supposa d'abord être de la mauvéine indécomposée, mais tel n'était pas le cas, car elle donna des produits d'oxydation incolores.

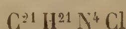
La safranine impure, à laquelle adhérait fortement cette matière violette, fut purifiée en la traitant par une solution concentrée de soude, filtrant, précipitant au sel et répétant ce traitement plusieurs fois.

Le produit obtenu, après cristallisation dans l'eau, n'était ni une base ni un sulfate,

mais un chlorure qui fut encore purifié par cristallisation dans l'acide chlorhydrique chaud et dilué. Il forme de beaux cristaux verts ressemblant à ceux de la fuchsine.

Pendant ces recherches, MM. Hofmann et Geyger publiaient un travail sur la safranine commerciale, qui n'est pas obtenue de la mauvéine mais au moyen de l'orthotoluidine (1). Maintenant comme il n'y a aucun doute que la mauvéine dérive de l'aniline pure, il paraît très-probable que ces deux safranines ne sont pas identiques. (Schorlemmer, *Carbon compounds*, 408.)

D'un autre côté, le produit de MM. Dale et Schorlemmer montre toutes les réactions caractéristiques indiquées par MM. Hofmann et Geyger; la seule différence est que le chlorure de la safranine commerciale forme, d'après Hofmann et Geyger, de petits cristaux rougeâtres; et l'analyse du produit de MM. Dale et Schorlemmer indique moins de carbone et d'hydrogène que les quantités demandées par la formule



$$C^{21}H^{21}N^{4}Cl$$

Depuis que MM. C. et O. Fischer ont trouvé qu'il existe des rosanilines homologues, il ne paraît pas improbable qu'il en soit de même pour la safranine.

Le produit de MM. Dale et Schorlemmer est, sans doute, l'homologue inférieur de celui obtenu avec l'orthotoluidine; sa formule serait $C^{20}H^{19}N^{4}Cl$. Du reste, les nombres trouvés à l'analyse viennent à l'appui de cette supposition.

| | Calculé. | Trouvé. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | V | VI |
| Carbone | 68.47 | 67.92 | 67.86 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Hydrogène | 5.42 | 5.51 | 5.47 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Azote | 15.98 | ..... | ..... | 15.38 | ..... | ..... | ..... |
| Chlore | 10.13 | ..... | ..... | ..... | 10.34 | 9.90 | 9.82 |
| | 100.00 | | | | | | |

Les nombres obtenus pour le carbone et l'hydrogène paraissent les plus décisifs, car ils diffèrent considérablement de ceux de MM. Hofmann et Geyger, qui ont obtenu les résultats suivant :

| | Calculé. | Moyenne trouvée. |
|---|---|---|
| Carbone | 69.14 | 68.52 |
| Hydrogène | 5.76 | 6.15 |
| Azote | 15.36 | 15.17 |
| Chlore | 9.74 | 9.98 |
| | 100.00 | 99.82 |

Les auteurs continuent leurs recherches dans le but d'établir la vraie formule de la safranine de mauvéine et aussi, si possible, pour trouver la constitution de ces composés.

(*Chemical Society*, septembre 1879, p. 682.)

## SUR LA MAUVÉINE ET LES MATIÈRES COLORANTES CONGÉNÈRES

Par M. W.-H. Perkin. F. R. S.

(Traduit de l'anglais par M. M. Perrussel.)

En 1864, M. Perkin a publié un compte-rendu de ses expériences sur la matière colorante cristallisée qu'il avait obtenue de la mauvéine commerciale ou violet d'aniline (*Proc. R. Soc.* 12. 713). L'auteur avait alors établi que la mauvéine contenait une base organique ayant la formule $C^{27}H^{24}N^{4}$; il a fait depuis différentes recherches sur ce produit.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gessellschaft*, t. V, p. 526.

rées et analysées, mais les nombres obtenus ne correspondaient pas avec ceux d'une mauvéine phénylée ou d'un composé d'aniline et de mauvéine.

Des expériences, dernièrement faites par M. Perkin, l'ont conduit à croire que l'aniline ne prend aucune part à la réaction; car de la mauvéine pure, fondue avec précaution, donne un produit bleu paraissant identique avec celui obtenu en chauffant la mauvéine avec l'aniline.

L'auteur continue ses recherches sur cette réaction et espère bientôt connaître la nature de la matière colorante produite.

### MAUVÉINE ET IODURE D'ÉTHYLE

L'iodure d'éthyle agit rapidement sur la mauvéine à 100 degrés avec formation d'iodhydrate de mauvéine et d'un dérivé éthylé.

La mauvéine éthylée se fabrique industriellement et est connue sous le nom de *dalhia*. Sa nuance tient le milieu entre un sel de mauvéine et un sel de rosaniline. Cette matière colorante résiste parfaitement à l'action de la lumière et s'emploie en teinture et en impression.

Pour obtenir ce produit, on chauffe la mauvéine, préparée au moyen de l'acétate cristallisé, pendant trois ou quatre heures avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle. Après refroidissement, le produit est filtré pour le séparer de l'iodhydrate de mauvéine, difficilement soluble, qui s'est formé pendant la réaction. L'excès d'iodure d'éthyle est alors distillé et le produit additionné d'alcool jusqu'à un degré convenable pour être livré à la consommation.

Quelquefois de magnifiques cristaux se déposent des solutions concentrées de mauvéine éthylée; ils sont obliques et possèdent un reflet métallique vert. Leur solution alcoolique est presque de la même couleur que la liqueur-mère de laquelle ils se sont déposés.

Plusieurs analyses de ces cristaux furent faites, mais aucune ne donna des nombres coïncidant avec ceux d'iodhydrate d'éthyle-mauvéine; les quantités de carbone étaient toujours trop faibles. Dans un des derniers essais, l'auteur a remarqué qu'il contenait de l'iode combiné à côté de l'acide iodhydrique. Cette remarque fut faite sur un échantillon qui avait donné à l'analyse beaucoup moins de carbone que les précédentes. En le traitant par une solution alcoolique de tartrate d'argent, une partie de l'iode seulement fut précipitée. Le produit fut cristallisé six fois dans l'alcool et donna à l'analyse des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux exigés par la formule :

$$C^{27}H^{23}(C^2H^5)N^4.HI.I^2$$

| | Théorie. | Expériences. I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| Carbone............ | 42.75 | 43.85 | 43.77 | 43.85 |
| Hydrogène.......... | 3.56 | 4.34 | 4.09 | 4.15 |

L'auteur n'a pas pu produire cette substance comme il le désirait, ni connaître les circonstances favorables à sa formation.

D'autres spécimens de ces cristaux étaient apparemment un mélange de ce produit et d'iodhydrate d'éthyle-mauvéine.

Pour obtenir des composés d'éthyle-mauvéine dans un état de pureté convenable, M. Perkin a procédé comme suit :

La solution alcoolique d'iodhydrate, après avoir été séparée de l'iodhydrate de mauvéine et chauffée pour chasser l'excès d'iodure d'éthyle, fut diluée avec de l'alcool et mélangée avec de la soude alcoolique. Le produit fut précipité par l'eau, puis filtré et lavé. Quand les matières salines furent séparées, la matière colorante fut traitée à l'eau bouillante, puis refiltrée et le résidu lavé jusqu'à ce que les eaux ne soient plus que faiblement colorées.

L'addition de sel marin dans la solution précipita la matière colorante, qui fut filtrée et

lavée jusqu'à ce qu'elle commença à se dissoudre. Ce produit fut redissous dans un peu d'eau bouillante et filtré ; par refroidissement, il se forma un précipité cristallin rouge-brun, qui était le chlorhydrate d'éthyle-mauvéine.

Ce corps donne, à l'analyse, les nombres suivants :

| | Calculé pour $C^{27}H^{23}Cl(C^2H^5)N^4HCl$. | Trouvé. I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| Carbone | 74.27 | 73.74 | ..... | ..... |
| Hydrogène | 6.19 | 6.37 | ..... | ..... |
| Azote | 11.95 | ..... | 11.82 | 11.90 |

Le chlorhydrate d'éthyle-mauvéine est très-soluble dans l'alcool, formant une très-belle solution violet-rouge. Il est aussi un peu soluble dans l'eau.

La potasse, ajoutée à sa solution aqueuse, en fait séparer la matière colorante sous la forme d'une poudre violet-brun. L'oxyde d'argent fait précipiter aussi la matière colorante, du chlorure d'argent se formant en même temps.

La potasse alcoolique additionnée à une solution de chlorohydrate d'éthyle-mauvéine dans l'alcool a peu d'influence sur la teinte, mais l'oxyde d'argent rend celle-ci un peu plus bleue.

Le chlorhydrate d'éthyle-mauvéine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, formant d'abord une solution vert jaunâtre qui vise au bleu puis au violet, suivant que l'acide devient de plus en plus dilué. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il donne un magnifique solution bleue.

#### SEL DE PLATINE

Quand on ajoute, en solution alcoolique, du chlorure de platine à du chlorhydrate d'éthyle-mauvéine, il se forme un précipité cristallin à reflets métalliques. Vus sous le microscope, ce sont des cristaux obliques qui, à la lumière réfléchie, apparaissent comme des paillettes dorées. Ce composé est légèrement soluble dans l'alcool. L'analyse donne les nombres suivants :

| | Calculé pour $2[C^{27}H^{23}(C^2H^5)N^4]H^2PtCl^6$. |
|---|---|
| Carbone | 54.52 |
| Hydrogène | 4.54 |
| Platine | 15.45 |

| | Trouvé. I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Carbone | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Hydrogène | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Platine | 15.12 | 15.08 | 15.44 | 15.45 |

| | V | VI | VII | VIII | IX |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone | ..... | ..... | 54.66 | 54.68 | ..... |
| Hydrogène | ..... | ..... | 5.02 | 4.98 | ..... |
| Platine | 15.02 | 15.60 | ..... | ..... | 15.49 |

| | X | XI | XII | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone | 54.38 | ..... | 54.85 | 54.64 |
| Hydrogène | 5.04 | ..... | 4.97 | 5.00 |
| Platine | ..... | 15.12 | ..... | 15.26 |

Le nitrate d'éthyle-mauvéine cristallise en très-beaux cristaux à reflets vert doré.

M. Perkin a déjà porté l'attention sur l'existence d'une seconde matière colorante, dans le violet d'aniline, autre que la mauvéine et qui est très-soluble dans l'alcool. Il a aussi

Quand la mauvéine fut d'abord préparée sur une large échelle, l'aniline employée provenait de benzols, commercialement connus sous le nom de benzols à 90 pour 100.

L'on remarqua bientôt que pour l'emploi d'une aniline contenant de grandes quantités de toluidine, on obtenait des violets possédant une teinte plus rouge.

De là deux différents produits étaient fabriqués : une mauvéine rougeâtre, faite avec de l'aniline riche en toluidine, et une mauvéine bleuâtre provenant d'une aniline contenant peu de toluidine.

Cette matière colorante était aussi préparée par deux procédés : l'un en précipitant la solution aqueuse de la mauvéine brute par la soude caustique, et l'autre, donnant un produit plus pur, par précipitation par l'acide sulfurique dilué. Ce dernier procédé donnait un produit cristallin, surtout quand l'aniline employée contenait de grandes quantités de toluidine.

En dissolvant cette matière cristallisée dans l'alcool, l'addition d'un peu d'acide sulfurique faisait déposer des cristaux d'un aspect vert métallique. Ces cristaux consistaient en sulfate de mauvéine. Comme ce sel est difficilement soluble dans l'alcool et, par ce fait, sans emploi pour le teinturier, il était transformé en acétate soluble. Pour cela, le sulfate était traité par l'acétate de potasse et l'alcool bouillant; par addition de soude et d'eau, la mauvéine se précipitait entièrement. Ce précipité, lavé et séché, était redissous dans l'alcool bouillant, acidulé d'acide acétique, puis cette dissolution, rapidement filtrée, était abandonnée à cristallisation.

Dans la fabrication de ce produit, il fut toujours trouvé plus avantageux d'employer une matière colorante brute provenant d'aniline riche en toluidine, sans quoi le rendement en cristaux était peu considérable.

Quant aux matières colorantes restées dans les eaux-mères de la préparation de la mauvéine cristallisée, elles seront décrites plus loin dans ce Mémoire.

Après la publication du compte-rendu de M. Perkin, l'auteur fut conduit à modifier la formule de la mauvéine et à la considérer comme contenant $C^{26}$ au lieu de $C^{27}$; mais plusieurs expériences soignées, fa'tes depuis, ont donné des résultats qui fixent les idées sur ce point.

Les combustions suivantes furent faites avec des échantillons variés de chlorhydrate de mauvéine sèche à 150 degrés :

| | Calculé pour $C^{26}H^{24}N^4$. | Calculé pour $C^{27}H^{24}N^4$. |
|---|---|---|
| Carbone | 72.81 | 73.55 |
| Hydrogène | 5.83 | 5.67 |
| Azote | 13.06 | 12.73 |

| | Trouvé. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | Moyenne. |
| Carbone | ..... | 73.47 | 73.22 | 73.6 | 73.26 | 73.39 | 73.34 | 73.09 | 73.34 |
| Hydrogène | ..... | 5.55 | 5.63 | 5.54 | 5.61 | 5.49 | 5.80 | 5.70 | 5.61 |
| Azote | 13.15 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 13.15 |

Des expériences furent aussi faites pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique pouvant se combiner avec un poids connu de mauvéine.

Les résultats furent les suivants :

I. $3^{gr}.0362$ de mauvéine se combinent avec 0.2737 de HCl.
II. $3^{gr}.5869$ de mauvéine se combinent avec 0.3205 de HCl.

Le poids moléculaire de la mauvéine calculé d'après ces expériences est 406.7.

La formule $C^{27}H^{24}N^4$ donne 404.
— $C^{26}H^{24}N^4$ — 392.

L'analyse du chloroplatinate donne les résultats suivants :

| | Calculé pour $(C^{27}H^{24}N^{4})^{2}H^{2}PtCl^{6}$. | Calculé pour $(C^{26}H^{24}N^{4})^{2}H^{2}PtCl^{6}$. |
|---|---|---|
| Carbone | 53.09 | 52.15 |
| Hydrogène | 4.09 | 4.34 |
| Platine | 16.16 | 16.5 |

| | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|
| | I | II | III |
| Carbone | ..... | 53.28 | 52.95 |
| Hydrogène | ..... | 4.19 | 4.25 |
| Platine | 16.0 | ..... | ..... |

Tous ces résultats confirment la formule $C^{27}H^{24}N^{4}$.

En chauffant le chloroplatinate de mauvéine avec l'eau entre 120 et 150 degrés, il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate de mauvéine qui est facilement séparé par l'alcool. La détermination de platine dans le résidu donne comme probable la décomposition suivante :

$$(C^{27}H^{24}N^{4})^{2}\ H^{2}PtCl^{6} = C^{27}H^{24}N^{4}PtCl^{4} + C^{27}H^{24}N^{4}HCl + HCl$$

Quand on mélange la mauvéine avec les acides, elle donne des solutions différemment colorées suivant le degré de concentration de l'acide.

Ainsi, avec un acide concentré comme l'acide sulfurique ordinaire, la solution est verte ; si l'on dilue progressivement l'acide, la solution devient bleue, puis enfin violette.

Il est à supposer que ces changements de couleurs indiquent l'existence de sels différents, comme dans le cas de la rosaniline. L'un d'eux est préparé de la manière suivante :

En additionnant de l'acide chlorhydrique concentré à une solution alcoolique également concentrée d'acétate de mauvéine, jusqu'à ce qu'elle devienne entièrement bleue, il se sépare une forte quantité d'un sel cristallin à reflet métallique. Ces cristaux, pressés dans une toile, conservent leur couleur bleue ; mais, si on les lave avec de l'eau ou un peu d'alcool, ils deviennent violets et se transforment en chlorure ordinaire ; ce sel bleu est supposé être un chlorure acide ayant la formule :

$$C^{27}H^{24}N^{4}\,2\,HCl.$$

Pour s'assurer de l'exactitude de cette formule, le sel de platine fut fait et analysé. Une solution diluée d'acétate de mauvéine fut traitée par un excès d'acide chlorhydrique concentré et additionnée de chlorure de platine. Le précipité bleu formé fut recueilli, immédiatement lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré et séché. Après dessiccation, ce sel fut pulvérisé et chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne perde plus en poids. Il donna à l'analyse 23.2 pour 100 de platine, tandis que la formule $C^{27}H^{24}N^{4}H^{2}PtCl^{6}$ en donne 24.18 pour 100. Ce sel bleu de platine, lavé à l'eau, abandonne du chlorure de platine et de l'acide chlorhydrique.

### MAUVÉINE ET ACIDE SULFURIQUE

La mauvéine peut être chauffée avec l'acide sulfurique ordinaire sans subir aucun changement ; mais si l'on emploie un acide fumant contenant 50 pour 100 d'anhydride et que l'on chauffe le mélange, la mauvéine est convertie en produit sulfoconjugé soluble formant des sels violet-bleu.

### ACTION DE LA CHALEUR SUR LA MAUVÉINE

Il a été mentionné, à plusieurs occasions, que la mauvéine chauffée avec de l'aniline donne une matière colorante bleue que l'on pense être un dérivé phénylique de cette base.

En chauffant l'acétate de mauvéine avec l'aniline, il se passe la même réaction, mais sans aucun dégagement d'ammoniaque. D'assez fortes quantités de ce bleu furent prépa-

mentionné que ce produit se forme en plus grande quantité quand l'on emploie une aniline dont le point d'ébullition est bas.

Il est très-difficile d'obtenir ce corps exempt de mauvéine; car les solutions de celle-ci semblent agir comme dissolvant sur les composés de cette matière colorante.

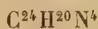
L'auteur a fait diverses expériences sur ce sujet et donne le procédé employé pour l'isoler :

Une solution concentrée de mauvéine commerciale fut faite en dissolvant la pâte sèche dans trois fois son poids d'alcool, légèrement acidulé par de l'acide sulfurique concentré, et le mélange fut abandonné à cristallisation pendant deux ou trois jours. Il fut alors filtré pour séparer le sulfate de mauvéine formé ; le liquide clair fut additionné de deux fois son volume d'éther; après repos et filtration, de l'éther fut de nouveau ajouté, et ce traitement, répété une troisième fois, donna encore un dépôt au bout de quelques jours. Après filtration, l'excès d'éther fut chassé par distillation. La solution violette, ainsi obtenue, fut mélangée avec de la potasse alcoolique, additionnée d'eau bouillante et chauffée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus d'alcool.

La matière colorante, ainsi obtenue à l'état de masse plastique, fut recueillie, lavée, séchée et alors dissoute dans l'acide sulfurique concentré pour décomposer les impuretés ou les rendre solubles. La solution verte résultant de ce traitement fut diluée et le précipité de matière colorante fut lavé jusqu'à ce que les eaux ne soient plus que faiblement acides et légèrement colorées. Le produit fut ensuite dissous dans l'eau bouillante, filtré, précipité par addition d'acide sulfurique et laissé refroidir. Le précipité obtenu fut lavé, redissous, filtré et précipité de nouveau par l'acide sulfurique. Après lavage, il fut porté à l'ébullition avec de la potasse caustique et après séparation de l'alcali par l'eau, il fut séché. Le produit noir obtenu fut alors dissous dans l'alcool avec addition d'un peu de potasse, et la solution filtrée fut évaporée à siccité. Ce produit fut broyé avec de l'eau; il était sans doute cristallin, car il donnait au liquide un aspect satiné. Il fut finalemen bien lavé et séché.

Plusieurs analyses furent faites avec différents spécimens séchés à 150 degrés.

Les nombres obtenus correspondent avec ceux exigés par la formule



$$C^{24}H^{20}N^{4}$$

| | Calculé. | Trouvé. I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| Carbone............ | 79.12 | 79.18 | 79.21 | 78.59 |
| Hydrogène........... | 5.49 | ..... | 5.85 | 5.41 |

Cette base, que M. Perkin propose d'appeler *pseudo-mauvéine*, diffère de la mauvéine en ce qu'elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et qu'elle forme des sels également très-solubles dans ce véhicule. Comme la mauvéine, c'est une base puissante qui se combine avec l'acide carbonique. Elle donne à la soie une teinte presque identique à celle obtenue avec la mauvéine.

Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne une solution verte, qui passe au bleu puis au violet, suivant le degré de dilution. Chauffée, elle fond et produit une matière colorante bleue.

### CHLORHYDRATE DE PSEUDO-MAUVÉINE

Ce corps fut préparé en dissolvant la base dans de l'eau très-légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, filtrant la solution violette et précipitant par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate, ainsi obtenu, fut recueilli, lavé et séché. Il fut alors dissous dans l'alcool froid, filtré et la solution évaporée à siccité. Il est plus soluble dans l'eau que le chlorhydrate de mauvéine et il se dissout si facilement dans l'alcool que cette solution peut être amenée à l'état sirupeux, ayant une surface bronzée.

Plusieurs échantillons de différentes préparations furent examinés et donnèrent à l'analyse les nombres suivants :

| | Calculé pour $C^{24}H^{20}N^{4}HCl$. |
|---|---|
| Carbone | 71.91 |
| Hydrogène | 5.24 |

| | Trouvé. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | Moyenne. |
| Carbone | 72.26 | 71.75 | 72.15 | 72.05 | 71.90 | 72.57 | 72.11 |
| Hydrogène | 5.25 | 5.25 | 5.59 | 5.71 | 5.82 | 5.51 | 5.52 |

Le chlorhydrate de pseudo-mauvéine, dissous dans l'alcool et mélangé avec une solution alcoolique de chlorure de platine, donna un sel de platine sous la forme d'une poudre noire non cristalline. A l'analyse, il donna les nombres suivants :

.2152 de substance donnèrent .0372 de platine = 17.05 pour 100.

La formule $(C^{24}H^{20}N^{4})^{2}H^{2}PtCl^{6}$ exige 17.29 pour 100.

D'après l'analyse de la pseudo-mauvéine et de son chlorhydrate, il est évident que ce n'est pas un homologue de la mauvéine, car celle-ci contient 2 atomes d'hydrogène de moins qu'en exigerait la formule de l'homologue supérieur de la pseudo-mauvéine.

L'auteur a trouvé qu'une aniline pure, obtenue au moyen d'une benzine préparée par l'acide benzoïque, donne par oxydation une matière colorante violette ayant toutes les propriétés de la pseudo-mauvéine.

Comme aussi cette matière colorante contient 24 atomes de carbone, il semble probable qu'elle dérive de l'aniline.

M. Perkin fit plusieurs essais pour déterminer, si possible, de quel composé dérive la mauvéine ordinaire

D'après ce qui a été déjà dit sur sa préparation, il n'y a aucun doute que ce soit un dérivé d'aniline et de toluidine; mais l'on n'a pas déterminé si c'était la para ou l'ortho-toluidine.

Des expériences furent faites sur l'oxydation des sulfates de ces deux toluidines, d'abord seules, puis ensuite mélangées à de l'aniline.

Un mélange des solutions de sulfate de paratoluidine et de bichromate de potasse fut abandonné à cristallisation. Il se déposa une forte quantité d'un précipité brun qui fut recueilli, lavé et séché. Ce produit, digéré avec de la benzine, lui donna une belle couleur rouge orangé.

La solution benzolique, réduite à un petit volume, laissa déposer de beaux cristaux rouge-grenat d'un nouveau azo-dérivé, ayant la composition de l'azotoluène, mais possédant des propriétés différentes. Cette substance fait le sujet de nouvelles recherches. Le résidu laissé par la benzine et traité par l'alcool ne donna pas de coloration.

Le sulfate d'orthotoluidine, traité d'une manière semblable, donna un extrait benzolique violet. Cette solution, agitée avec de l'acide chlorhydrique, donna un précipité se dissolvant en vert sombre dans l'alcool et devenant bleu indigo par addition de potasse. Le résidu laissé par la benzine donna à l'alcool une couleur violette. Le rendement en matière colorante fut moindre et d'une teinte plus rouge que la mauvéine.

Un mélange des sulfates d'aniline et de paratoluidine, en proportions moléculaires, donna, après oxydation, un précipité noir-brun. La benzine en sépara une matière brune; mais le résidu, traité par l'alcool, donna des quantités considérables de mauvéine qui put être cristallisée.

Un mélange des sulfates d'aniline et d'orthotoluidine, en proportions moléculaires, donna un précipité très-noir procurant à la benzine une teinte violet-brun. Le résidu, traité par l'alcool, donna bien une matière colorante, mais le rendement fut très-petit et le produit avait une teinte très-rouge.

D'après ces résultats, il est évident que la mauvéine est dérivéé de l'aniline et de la paratoluidine.

### OXYDATION DE LA MAUVÉINE

Par oxydation, la mauvéine commerciale est convertie, à côté d'autres produits, en une belle matière colorante rouge. Elle fut d'abord remarquée dans les sous-produits de la fabrication de la mauvéine, puis ensuite fabriquée en quantité suffisante pour être trouvée sur le marché. On l'appela d'abord *rose d'aniline*, puis ensuite *safranine*, nom qui a été aussi appliqué à une matière colorante semblable obtenue avec l'orthotoluidine.

Pour préparer cette substance, la mauvéine fut dissoute dans l'eau acidulée d'acide acétique. Dans la solution maintenue bouillante, du peroxyde de plomb, fraîchement précipité, fut ajouté peu à peu. De la soude fut ensuite additionnée en petit excès et le produit filtré. La solution rouge, portée à l'ébullition pendant quelque temps avec un peu de poudre de zinc et de carbonate de chaux, fut de nouveau filtrée puis légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La précipitation de la matière colorante fut rendue complète par l'addition de chlorure de sodium. On obtint ainsi un précipité rouge-brun se dissolvant dans l'eau ou l'alcool avec une splendide couleur rouge.

M. Perkin, dont les recherches sur ce sujet ont été commencées depuis plusieurs années, a trouvé que ce produit consiste en chlorhydrate d'une base organique qu'il propose d'appeler *parasafranine*.

Pour purifier ce produit pour l'analyse, il fut dissous dans l'eau bouillante et rendu un peu alcalin, puis filtré pour séparer une petite quantité de matière colorante violette précipitée. Le liquide clair fut ensuite neutralisé par l'acide chlorhydrique et saturé par le sel marin. Ce traitement fut répété jusqu'à ce que toute la matière violette fût séparée. Le produit obtenu était le chlorhydrate de parasafranine. Si l'on veut obtenir d'autres sels, il convient, dans beaucoup de cas, de dissoudre ce chlorhydrate dans l'eau bouillante, rendre alcalin et alors acidifier avec l'acide dont on veut obtenir le sel; il est aussi nécessaire de saturer la solution avec un sel soluble de l'acide employé. Le produit précipité est alors recueilli, lavé et cristallisé.

L'oxalate, préparé de cette manière, peut être obtenu en aiguilles à reflet vert sombre, simplement en ajoutant de l'acide oxalique et laissant cristalliser. Le nitrate également s'obtient aisément par addition d'acide nitrique.

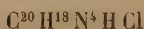
Dans ses premiers essais, l'auteur opérait sur l'iodhydrate de cette matière colorante parce qu'il est moins soluble dans l'alcool que le chlorhydrate, et, pensant que c'était peut-être une base faible, il ajoutait un peu d'acide iodhydrique à chaque cristallisation; mais, à l'analyse, le pour cent de carbone diminuait d'autant plus que le corps avait été plus souvent cristallisé. Enfin, il obtint un produit qui parut défini et donna à l'analyse des nombres concordant avec ceux exigés par la formule :

$$C^{18}H^{18}N^4HI$$

| | $C^{18}H^{18}N^4HI$. | Trouvé. I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| Carbone............. | 51.6 | 51.64 | 51.65 | 51.51 |
| Hydrogène.......... | 4.5 | 4.57 | 4.51 | 4.39 |

A la suite de cet essai, l'auteur obtint cependant un échantillon contenant beaucoup moins de carbone; il cessa alors de faire ses expériences avec ce sel. Sans avoir examiné attentivement la cause de ce changement de composition, il paraît probable à M. Perkin qu'elle est due à la combinaison de l'iodhydrate avec l'iode libre provenant de l'acide iodhydrique employé.

L'auteur a alors examiné d'autres sels. Un échantillon de chlorhydrate de parasafranine fut cristallisé dans l'alcool, et, à l'analyse, il donna des nombres concordant avec ceux exigés par la formule :



$C^{20}H^{18}N^{4}HCl$

| | Théorie. | Essais. I | Essais. II |
|---|---|---|---|
| Carbone | 68.44 | 67.96 | ..... |
| Hydrogène | 5.42 | 5.56 | ..... |
| Chlore | 10.41 | ..... | 10.21 |

NITRATE DE PARASAFRANINE

Ce sel cristallise très-bien dans l'alcool en longues aiguilles à reflets métalliques vert-sombre. Il est peu soluble dans l'eau froide et légèrement dans l'eau bouillante. Dans l'alcool, il n'est pas très-soluble à froid, mais il l'est beaucoup à chaud.

Deux spécimens, séchés à 140-150 degrés, donnèrent à l'analyse les nombres suivants :

| | Calculé pour $C^{20}H^{18}N^{4}HNO^{3}$ | Trouvé. I | Trouvé. II |
|---|---|---|---|
| Carbone | 63.6 | 63.67 | 63.48 |
| Hydrogène | 5.04 | 5.15 | 5.37 |

Les résultats des analyses de ces sels concordent avec ceux publiés par MM. Dole e Schorlemmer.

Les sels de parasafranine diffèrent par leur solubilité des sels de safranine examinés par Hofmann et Geyger. Ils cristallisent aussi beaucoup mieux. M. Perkin a trouvé que la safranine commerciale contient un peu de parasafranine.

L'échantillon examiné était fait depuis quatre ans par MM. Guinon et C^ie, de Lyon. Un peu de ce produit fut dissous dans une grande quantité d'eau bouillante et rendu fortement alcalin par un alcalin caustique; il se forma un abondant précipité de matière colorante; mais, par filtration, on obtint une solution rouge assez concentrée. Cette solution, acidifiée par l'acide nitrique, donna un précipité par refroidissement, qui fut recueilli, lavé et précipité par cristallisation dans l'alcool.

A l'analyse, il donna 63.54 pour 100 de carbone et 5.37 pour 100 d'hydrogène; ce sont les nombres exigés par la formule

$C^{20}H^{18}N^{4}HNO^{3}$

De la soie teinte avec ce produit avait la même nuance que celle obtenue avec la matière colorante préparée avec la mauvéine.

La safranine qui, dans l'essai ci-dessus, a été précipitée par l'alcali caustique, fut dissoute dans l'eau bouillante acidulée par l'acide acétique, filtrée et précipitée par l'acide nitrique. Le nitrate ainsi obtenu, cristallisé dans l'alcool, donna à l'analyse les chiffres suivants :

| | Calculé pour $C^{21}H^{20}N^{4}HNO^{3}$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| Carbone | 64.45 | 64.11 |
| Hydrogène | 5.37 | 5.55 |

Les sels de safranine diffèrent de ceux de parasafranine en ce qu'ils procurent à la soie une nuance plus rouge.

La pseudo-mauvéine, par oxydation, donne une matière colorante semblable à la parasafranine.

Jusqu'à présent, l'on ne connaît que très-peu de chose sur la constitution de la mauvéine; mais il n'y a aucun doute qu'elle dérive de l'aniline et de la paratoluidine.

Hofmann a montré que la safranine dérive de 3 molécules d'orthotoluidine; or, la parasafranine contenant 1 atome de moins de carbone et dérivant de la mauvéine, il est plus que probable qu'elle est formée de 2 molécules de paratoluidine et de 1 molécule

4 heures du soir ; 30.84 est la proportion pour la nuit; il est vrai que plusieurs nuits brumeuses sont comprises dans cette moyenne.

Le poids de l'eau en vapeur, dans 1 mètre cube d'air, a varié entre 4gr.215 (12 novembre) et 16gr.552 (11 août), la moyenne générale étant de 10gr.135 pour 1 mètre cube.

Dans une communication faite à l'Académie le 5 janvier 1880 (1), M. Marié-Davy, directeur de l'Observatoire météorologique de Montsouris, a présenté les résultats analytiques obtenus pendant quatre années dans cet établissement par M. Albert Lévy et son aide, M. Allaire. Ces résultats sont insérés chaque mois dans les *Comptes-rendus*. On peut y voir que la quantité de gaz carbonique trouvée dans 100.000 parties d'air, en volume, oscille entre 22 et 36. M. le directeur de l'Observatoire *croit pouvoir expliquer ces variations du gaz carbonique par les changements d'allure des grands courants aériens. Ce gaz deviendrait ainsi un des éléments de la prévision du temps à longue échéance.....* A partir du mois d'octobre dernier, et spécialement du 24 de ce mois, les observateurs de Montsouris voient baisser d'une manière très-accentuée la proportion d'acide carbonique renfermée dans l'air. *C'était*, pour eux, *l'indice d'un changement complet s'opérant dans le mode de circulation de l'atmosphère dans nos régions.*

Je n'ai pas à discuter ici la valeur de cette hypothèse, mais je dois faire remarquer que les variations de 22 à 36, signalées par M. Marié-Davy, sont en complet désaccord avec mes expériences. En outre, je n'ai trouvé aucune diminution anomale dans la proportion de l'acide carbonique, du 2 octobre au 14 novembre 1879. Pendant cette période, trente analyses ont donné une moyenne de 30.1 acide carbonique, en volume, pour 100.000 parties d'air ; ce chiffre est plutôt un peu plus élevé que celui de la moyenne générale. La diminution du gaz carbonique, annoncée comme *un signe du temps*, ne s'est donc pas manifestée dans notre contrée.

— Sur le barrage du Furens; par M. DE LESSEPS. — « M. de Lesseps rend compte de la visite qu'il vient de faire, près de Saint-Étienne, au grand barrage du Furens, de 56 mètres de hauteur.

Un tel travail, regardé comme le plus beau de ce genre et qui fait un si grand honneur aux ingénieurs français, doit servir de type au barrage du Chagres dans l'isthme de Panama.

M. de Lesseps était accompagné dans cette visite par les ingénieurs en chef des ponts et chaussées, MM. de Montgolfier, Jollois, Lefort et les ingénieurs ordinaires du département.

La dépense totale du barrage du Furens, y compris les travaux accessoires pour la conduite des eaux, a coûté 1,644,000 francs et produit déjà, à la ville de Saint-Étienne, un revenu de 350,000 francs par an. Ce sera un bon exemple à suivre pour beaucoup de villes de France.

Or, d'après ce précédent, le barrage du Chagres, d'une hauteur de 40 mètres, en multipliant la dépense par la longueur de l'ouvrage, ne coûterait pas plus de 25 millions de francs, somme bien inférieure au devis primitif, évalué à 100 millions. Le barrage du Chagres permettra en outre, en dehors de son utilité pour le canal maritime, de fournir l'eau potable en abondance aux deux villes de Colon et de Panama, qui en sont aujourd'hui à peu près dépourvues.

M. le PRÉSIDENT annonce à l'Académie la perte nouvelle que vient de faire la science. M. Peters, correspondant de la section d'astronomie, est mort à Kiel à l'âge de soixante-quatorze ans. Successeur de Petersen dans la direction du célèbre *Recueil*, fondé par Schumacher (*Astronomische Nachrichten*), M. Peters était compté depuis plus d'un demi-siècle parmi les astronomes les plus actifs et les plus dévoués à la science, tant de fois enrichie par ses travaux.

— Sur quelques effets nutritifs des alcalins à doses modérées, d'après l'expérimentation sur l'homme dans l'état de santé; par MM. MARTIN-DAMOURETTE et HYADES. — « Des conclu-

(1) *Comptes-rendus*, t. XC, p. 32.

sions qui ressortent de ces expériences physiologiques, nous ne voulons retenir que les suivantes :

1° Les alcalins sont des *agents trophiques*, aux doses modérées où nous les avons expérimentés. Ils activent la nutrition, en la perfectionnant dans toute la série des actes qui la constituent, et notamment ils élèvent le chiffre des globules sanguins et favorisent la désassimilation, comme l'attestent l'augmentation de l'urée et la diminution de l'acide urique des urines.

Ce surcroît de dépense communique une impulsion plus grande à l'assimilation, et, de ce chef, les alcalins sont des *nutritifs déperditeurs*, à la façon de l'exercice musculaire, de l'hydrothérapie, de la respiration oxygénée, etc. Par conséquent, c'est une erreur de croire que les eaux de Vichy sont débilitantes et contre-indiquées chez les anémiques, dont, au contraire, elles favorisent merveilleusement la reconstitution, quand elles sont employées dans une juste mesure.

2° Le second fait qui se dégage avec la plus grande netteté de nos expériences, c'est l'énorme diminution de l'acide urique des urines sous l'influence de l'eau de Vichy, même à la faible dose d'une demi-bouteille par jour, et comme, d'autre part, l'eau alcaline augmente les urines et assure l'élimination des urates, on comprend que les alcalins soient un admirable préventif des attaques de goutte et de gravelle, lorsqu'on sait y recourir en temps opportun. La clinique témoigne hautement en faveur de ce résultat physiologique.

3° Nous ne terminerons pas sans faire remarquer l'importance qui s'attache au choix de l'alcalin et à son dosage au point de vue des effets nutritifs à obtenir. Nos expériences démontrent que le bicarbonate de soude à la dose de 5 grammes par jour détermine déjà des troubles gastriques et que, par conséquent, l'eau minérale alcaline doit être préférée pour un traitement d'une certaine durée. Elles établissent, en outre, que, sans dépasser la dose d'une demi-bouteille d'eau de Vichy par jour, nous avons obtenu toutes les modifications utiles contre les maladies de la nutrition. »

— Sur des transcendantes qui jouent un rôle fondamental dans la théorie des perturbations planétaires. Note de M. O. CALLANDREAU, présentée par M. Tisserand.

— Sur le nombre des groupes cycliques dans une transformation de l'espace. Note de M. S. KANTOR, présentée par M. Chasles.

— Les tensions des vapeurs saturées ont des modes de variation différents selon qu'elles sont émises au-dessus ou au-dessous du point de fusion. Note de M. PAUL DE MONDÉSIR.

— Sur l'interversion des températures de l'air avec la hauteur. Note de M. CH. ANDRÉ.

— Sur les mélanges réfrigérants formés d'un acide et d'un sel hydraté. Note de M. A. DITTE. — L'un des mélanges réfrigérants les plus employés dans les laboratoires est celui d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude, pris en diverses proportions ; on attribue le refroidissement à une simple dissolution du sel dans l'acide, dissolution s'effectuant avec une absorption considérable de chaleur.

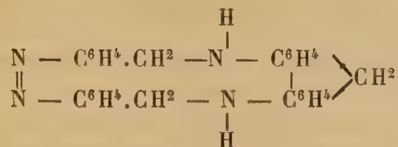
Or, si l'on examine le mélange de sulfate de soude avec de l'acide chlorhydrique en excès, on s'aperçoit immédiatement qu'il se passe tout autre chose ; les prismes de sulfate disparaissent presque instantanément et sont remplacés par une poudre blanche et fine formée de cubes très-nets. Tout le sulfate est ainsi transformé en chlorure, pendant que l'acide sulfurique est mis en liberté. C'est qu'en effet, l'acide chlorhydrique concentré, celui du commerce par exemple, qui contient environ le tiers de son poids d'acide réel, ne dissout pas sensiblement de sel marin entre — 15 degrés et + 20 degrés. La réaction est la suivante :

$$NaO,SO^3,10HO \text{ solide} + HCl \text{ dissous} = NaCl \text{ solide} + SO^3HO \text{ dissous} + 10HO \text{ liquide.}$$

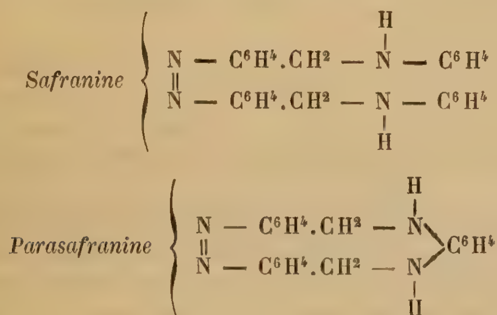
Elle a lieu conformément au principe du travail maximum. En effet, d'après les données fournies par M. Berthelot, la formation du sulfate solide depuis ses éléments dégage $163^{\text{cal.}}.2$ ; l'union de ce sel avec 10 HO pour faire l'hydrate solide en dégage 2.3. La for-

d'aniline. La mauvéine, contenant 7 atomes de carbone en plus, pourrait dériver de 3 molécules de paratoluidine et de 1 molécule d'aniline.

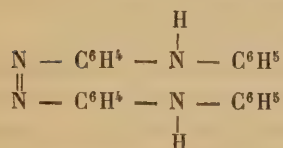
Comme l'aniline et la paratoluidine donnent, par oxydation, des dérivés azoïques, il est très-probable que la mauvéine pourrait appartenir à cette classe de composés et être représentée ainsi :



La safranine et la parasafranine pourraient aussi être représentées d'une manière un peu semblable :



et la pseudo-mauvéine :



L'auteur poursuit ses recherches sur les dérivés acétyliques de la mauvéine et de la safranine, et espère pouvoir jeter un peu de lumière sur la constitution de ces corps.

(*Journal of the chemical Society,* novembre 1879, p. 717.)

---

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 17 mai.** — M. le Président présente à l'Académie la nouvelle édition des œuvres de Laplace, dont le premier exemplaire lui est offert par M^me^ P. Marquise de Colbert-Chabanais, la petite-fille de Laplace.

La nouvelle édition, dit M. Dumas, a été composée sur l'édition princeps revue par Laplace lui-même. Chaque épreuve a été revue successivement avec un soin pieux, par M. Hoüel, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, par M. Puiseux, notre confrère, et par mon collègue M. Bertrand. Tous les calculs ont été refaits par eux, et ce n'est qu'après accord absolu que les bons à tirer ont été donnés.

Lorsque plusieurs volumes étaient déjà imprimés, les éditeurs ayant reçu communication de l'exemplaire de la *Mécanique céleste* sur lequel Le Verrier avait consigné toutes les corrections qu'il avait jugées nécessaires pendant le cours de ses longues études, ils ont eu la satisfaction de reconnaître qu'aucune des erreurs constatées par Le Verrier ne leur avait échappé, et que l'édition nouvelle avait pu braver cette décisive épreuve.

Les soins exceptionnels donnés à la partie typographique de l'œuvre dans les ateliers de M. Gauthiers-Villars, si savamment organisés pour tous les travaux qui concernent les sciences mathématiques, assignent d'ailleurs à cette publication le rang le plus élevé et en font un modèle unique, d'une perfection achevée et défiant toute comparaison.

Les caractères fondus exprès, le papier d'une fabrication spéciale, objet des plus grands soins, l'encre choisie avec une sérieuse attention, le tirage effectué à la main et surveillé avec une vigilance constante, rien n'a été négligé pour donner à cette nouvelle et définitive édition toutes les garanties de sûreté pour le texte, de facilité pour la lecture des formules et de résistance à l'action destructive du temps.

— Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris, pendant le premier trimestre de l'année 1880, communiquées par M. Mouchez.

— De la saccharine; par M. Eug. Peligot. — L'auteur ayant préparé une certaine quantité de cette substance qu'il a fait connaître précédemment (1), complète aujourd'hui l'étude de ce corps.

« La saccharine est dextrogyre, comme le sucre ordinaire, dont elle présente, comme on sait, la composition centésimale; son pouvoir rotatoire, déterminé à l'aide du polarimètre de M. Laurent, avec la lumière salée, est représenté par 93°.5 : dans les mêmes conditions, et avec le même appareil, le pouvoir rotatoire du sucre ordinaire est exprimé par 67°.18′.

Il était intéressant de rechercher si la lumière polarisée exerce la même action sur la saccharine provenant de la glucose d'amidon et sur la saccharine extraite de la lévulose. Dans ce but, deux échantillons, préparés l'un avec le lévulosate de chaux cristallisé, l'autre avec la glucose d'amidon, ont été soumis à l'observation optique. Le pouvoir rotatoire a été le même pour les deux : il n'existe donc pas de saccharine *gauche*.

« Le caractère essentiel de la saccharine est sa stabilité relative et l'inertie qu'elle présente aux agents qui agissent d'une manière spéciale sur les autres matières appartenant au groupe des sucres. Ainsi elle ne fermente pas ; elle est volatile presque sans décomposition. J'ai dit qu'elle ne réduisait la dissolution tartro-alcaline de cuivre qu'à l'aide d'une ébullition prolongée : j'ai constaté depuis que, même dans ces conditions, cette dissolun'est nullement réduite. Une dissolution de 0gr.5 de saccharine dans 50 centimètres cubes d'eau, versée dans une liqueur contenant 30 centimètres cubes de potasse au dixième et 1 centimètre cube de liqueur Fehling, ne donne aucune réduction après une ébullition prolongée; la moindre trace de sucre interverti produit immédiatement le précipité rouge d'oxydule de cuivre.

La saccharine peut-elle se transformer en sucre fermentescible lorsqu'on la soumet à une ébullition prolongée en présence de l'acide sulfurique dilué? La réponse à cette question est également négative. Un liquide composé de 50 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube d'acide sulfurique et 0gr.5 de saccharine, après avoir été chauffé à 100 degrés pendant vingt minutes, n'a donné aucune réduction avec la dissolution alcaline de cuivre. »

— Recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air. Deuxième Note de M. J. Reiset (2). — « Voici quelques-unes des conclusions à déduire de la nouvelle série d'expériences que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Après six ans d'intervalle, je retrouve dans l'air la même proportion d'acide carbonique : en volume, 29.78 pour 100.000 air atmosphérique, à la station des champs. Les plus grandes différences observées n'atteignent pas les 100 millièmes.

L'air recueilli pendant la nuit contient plus d'acide carbonique que pendant le jour : 28.91 dans 100.000 est la proportion trouvée pour le jour, entre neuf heures du matin et

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1880, p. 20.

(2) Voir séance du 19 mai 1879 des *Comptes rendus*, et *Moniteur scientifique*, juin 1879, p. 644, pour la première note de l'auteur.

mation de l'acide chlorhydrique à 8 équivalents d'eau (qui est à peu près l'acide du commerce) dégage environ $35^{cal.}.4$, ce qui fait au premier membre $200^{cal.}.9$. Le chlore et le sodium, en formant du sel marin solide, donnent $97^{cal.}.3$, et la formation de l'acide sulfurique dissous en dégage 104.7, en tout au second membre $202^{cal.}.0$ (en admettant que l'acide sulfurique se dissout dans une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique comme dans l'eau pure). Si, à cause de cette hypothèse, ces nombres ne mesurent pas très-exactement le phénomène, au moins ils en indiquent le sens. La transformation du sulfate en chlorure s'effectue avec dégagement de chaleur, et, en effet, si l'on mélange 7 parties de sulfate anhydre avec 10 d'acide chlorhydrique, on voit la température monter de 5 à 6 degrés.

Avec la même quantité d'acide et 16 parties de sulfate cristallisé, on observe au contraire un abaissement de température de 32 degrés environ, et avec 16 parties de sulfate et 12 d'acide 33 degrés environ. Cela tient à ce que le chlorure qui se produit est anhydre; toute l'eau combinée au sulfate, et qui ne joue au fond aucun rôle dans la réaction, devient libre; celle-ci une fois terminée, tout est liquide, à l'exception du précipité de sel marin. Tout se passe donc comme si l'eau, solide dans le sulfate cristallisé, devenait liquide une fois qu'elle en est séparée et empruntait au liquide environnant toute la chaleur nécessaire à ce changement d'état, ce qui produit l'abaissement de la température.

L'influence du changement d'état est bien mise en évidence en prenant les mêmes proportions, 10 et 16 parties d'acide et de sulfate, et les mélangeant après les avoir portées préalablement à une température voisine de 33 degrés, d'abord en maintenant le sulfate solide, ensuite en le fondant dans son eau de cristallisation. Au premier cas, la température de la masse descend presque immédiatement vers — 8 degrés; au second, l'on n'observe qu'une très-faible variation dans la température du liquide; il se forme du reste les mêmes produits, acide sulfurique dissous et chlorure de sodium précipité.

Des phénomènes du même ordre se produisent avec des mélanges de phosphate de soude et d'acide azotique, de sulfate de soude et de ce même acide, d'alun et d'acide chlorhydrique, de phosphate de soude et d'acide chlorhydrique, à part quelques particularités qui ne sauraient trouver place ici. Je ferai remarquer seulement que l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphate de soude permet de préparer l'acide phosphorique avec une très-grande facilité. Il suffit de diriger, dans une solution de phosphate de soude, un courant d'acide chlorhydrique, de manière à saturer la liqueur: tout le sel marin se précipite; le liquide clair, décanté et distillé, dégage de l'acide chlorhydrique qui peut servir à une opération nouvelle, et le résidu dans l'appareil distillatoire consiste en acide phosphorique sirupeux pur.

Ainsi donc, lorsqu'on mélange un sel hydraté avec un acide, ce n'est pas à la simple dissolution du sel que le refroidissement est dû : il y a toujours une double décomposition, conformément à la loi du travail maximum. Cette décomposition, totale quand le nouveau sel formé est complétement insoluble dans la liqueur acide, est ordinairement incomplète et limitée par la réaction inverse, et elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur. L'abaissement observé de la température provient de ce que les sels employés renferment une grande quantité d'eau; celle-ci n'intervient en rien dans la réaction, qui produit seulement un sel anhydre; mais, en même temps, elle se sépare du sel hydraté solide, dont elle faisait d'abord partie, et les choses se passent comme si elle devenait liquide; ce changement d'état absorbe la chaleur que la réaction dégage, emprunte au liquide lui-même le surplus de force vive nécessaire à son complet accomplissement. De là résultent un abaissement considérable de température et les propriétés réfrigérantes du mélange d'acide et de sel.

— De l'influence des milieux alcalins ou acides sur la vie des écrevisses. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian. — L'auteur a pu constater que les écrevisses plongées dans des milieux acides ou basiques se comportent d'une manière assez différente suivant la nature de ces bases ou de ces acides. Dans de l'eau contenant 25 grammes par litre d'acide acétique, une écrevisse peut vivre pendant deux ou trois heures; à

20 grammes par litre, il y a conservation complète de toutes les fonctions nerveuses, circulatoires et musculaires de l'animal pendant près d'une demi-journée.

Dans de l'eau contenant 5 grammes par litre d'acide sulfurique, une écrevisse meurt en moins d'une heure; avec 1 gramme par litre, elle peut vivre dix à douze heures. L'acide azotique est plus toxique encore : à la dose de 0gr.5 par litre, il tue les écrevisses en deux ou trois heures; à la dose de 1 gramme par litre, il tue très-rapidement. D'une manière générale, les bases exercent sur les fonctions névro-musculaires et respiratoires des crustacés une action plus funeste que les acides. La soude, la chaux, la baryte, à la dose de 1gr.50, la potasse à la dose de 1 gramme par litre sont toxiques. De tous les alcalis, le plus toxique est, sans contredit, l'ammoniaque. A la dose de 0gr.5 par litre, son action est presque instantanée, et une écrevisse plongée dans ce liquide faiblement ammoniacal meurt en quelques minutes. Même à dose plus faible, l'ammoniaque est encore un poison : en effet, une écrevisse ne peut guère vivre plus d'une ou deux heures dans de l'eau contenant 0gr.1 d'ammoniaque par litre. A la dose de 0gr.05, l'ammoniaque affecte encore en une demi-journée la vie des écrevisses. Son action sur les crustacés semble être plus marquée que sur les grenouilles, au moins à cette faible dose.

Ainsi l'ammoniaque est, à poids égal, trente fois plus toxique que la baryte ou quinze fois plus que la soude. Il est à remarquer que l'ammoniaque agit bien plus énergiquement que la strychnine : en effet, on peut faire vivre pendant plusieurs heures des écrevisses dans de l'eau contenant 2 grammes de chlorhydrate de strychnine par litre.

La conclusion intégrante, au point de vue de la physiologie générale, est que *les milieux acides ou basiques* (dans lesquels on fait vivre des écrevisses) ne sont pas toxiques en raison directe de leur acidité ou de leur basicité.

— Sur quelques-unes des conditions de l'excitabilité corticale. Note de M. Couty, présentée par M. Vulpian.

— Anesthésie locale et générale produite par le bromure d'éthyle. Note de M. Terrillon, présentée par M. Vulpian. — *Conclusions.* « D'accord avec les chirurgiens américains cités plus haut, MM. Turnbull et Lewis, nous pensons que le bromure d'éthyle est moins dangereux que le chloroforme, puisqu'il ne paraît pas susceptible de produire des accidents rapides et souvent inattendus, tels que l'arrêt brusque de la respiration et du cœur. Les phénomènes d'asphyxie qui pourraient se produire dans certains cas mal surveillés, soit par excès dans l'administration du bromure, soit par l'embarras de la respiration, dû aux mucosités pharyngiennes, peuvent être facilement évités, puisqu'ils viennent progressivement. L'élimination rapide du bromure mettrait à l'abri de ces accidents si l'on enlevait la compresse imbibée de liquide.

Enfin le bromure d'éthyle doit être principalement recommandé pour les opérations de peu de durée, ne nécessitant pas une résolution musculaire complète, mais seulement l'anesthésie. La rapidité avec laquelle survient celle-ci, l'absence d'accidents primitifs ou rapides, le réveil complet et non désagréable justifient cette conclusion. Pour les opérations de plus longue durée, l'expérience ultérieure montrera si le bromure d'éthyle est supérieur aux autres anesthésiques. »

— Des variations de l'urée dans l'empoisonnement par le phosphore ;par M. Thibaut.

« En groupant nos expériences d'une certaine façon, nous nous croyons autorisé à en tirer des conclusions relatives à l'hypothèse qui place dans le foie le foyer principal de la production de l'urée. Nous avons d'abord constaté le peu de différence qu'il y a entre le sang de la veine porte et celui de la veine sus-hépatique sous le rapport de l'urée contenue dans le sang (0gr.01 à 0gr.02 au plus). Nous avons vu, en outre, que la quantité d'urée contenue dans le foie est toujours inférieure à celle du sang, soit à l'état normal, soit à l'état toxique. De plus, la diminution de l'urée dans les urines à la suite des empoisonnements lents par le phosphore n'a pas pour cause unique et principale l'altération du foie, car nous avons vu que c'est surtout à l'état des reins qu'il faut l'attribuer. Nous croyons donc pouvoir légitimement conclure que le foie n'est pas l'unique foyer de production de l'urée dans l'organisme, mais que ce corps se produit un peu partout dans l'économie. »

— De l'influence de l'engraissement des animaux sur la constitution des graisses formées dans leurs tissus. Note de M. A. Muntz.

« On sait que la constitution des graisses contenues dans les tissus des animaux varie d'une espèce à l'autre et, dans la même espèce, avec l'âge et les conditions individuelles, qu'elle varie aussi suivant les organes dans lesquels les graisses se sont accumulées. Ces faits ont été établis scientifiquement; nous avons voulu les compléter par l'étude des modifications apportées dans la composition des graisses par l'engraissement.

Toutes les personnes qui ont été à même d'observer les tissus graisseux d'animaux dont l'engraissement avait été poussé très-loin ont pu remarquer qu'ils avaient moins de consistance que chez les animaux plus maigres. Nous avons voulu voir si cette observation concordait avec l'analyse des graisses et jusqu'à quel point elle pouvait présenter le caractère d'une loi physiologique.

Au point de vue du parti que l'industrie tire des graisses animales, des déterminations de ce genre ont un grand intérêt. La valeur vénale des produits riches en graisses concrètes est notablement plus élevée que celle des produits dans lesquels dominent les graisses liquides; aussi les suifs se vendent-ils au titre exprimé par le point de fusion des acides gras qu'on en retire.

La constitution des graisses variant dans les diverses parties du corps, nous avons toujours prélevé dans les mêmes organes les échantillons à comparer. La graisse, extraite par la fusion des tissus qui la renfermaient, a été saponifiée par un mélange de lessive de soude et d'alcool, d'après la méthode indiquée par M. Dalican. On a placé un thermomètre gradué en dixièmes de degré dans les acides gras préalablement fondus et chauffés à une température supérieure à leur point de fusion, surveillé la marche descendante du thermomètre pendant le refroidissement et noté le point où elle reste stationnaire, point facile à observer puisque cet arrêt est suivi d'une élévation de température, généralement très-appréciable, due à la chaleur latente de solidification. C'est donc réellement le point de solidification qu'on a observé, toujours un peu différent, pour les graisses, du point de fusion, dont la détermination présente, du reste, d'assez grandes difficultés.

D'une série d'analyses faites, nous avons reconnu que chez les animaux soumis à l'engraissement, la graisse est toujours plus pauvre en corps gras solides. Ces recherches viennent à l'appui de l'opinion adoptée d'après des données empiriques et montrent que cet effet se produit d'une manière constante.

Au point de vue des applications industrielles, il y a donc lieu d'attribuer, d'une manière générale, une valeur moins grande aux graisses des animaux dont l'engraissement a été poussé très-loin. »

— Sur la fixité de composition des végétaux. Analyses du *Soya hispida* ou pois oléagineux chinois, par M. H. Pellet. — L'auteur donne un exemple remarquable de la fixité de composition des végétaux qui vient corrober ce qu'il avait démontré dernièrement pour la betterave et le blé. L'analyse de trois échantillons de pois oléagineux venant de différentes provenances (l'un de Hongrie, un autre de Chine, un troisième de France), n'a donné que des différences insignifiantes, malgré la différence des pays dans lesquels ces pois ont été récoltés.

— Sur l'appareil respiratoire et circulatoire de quelques larves de diptères. Note de M. H. Viallanes, présentée par M. Alph. Milne-Edwards. — *Conclusions.* « En résumé, j'ai montré : 1° que le cœur des insectes est d'abord un simple tube, ouvert seulement à ses deux extrémités; 2° que, tant qu'il n'a pas d'orifices latéraux, le cœur est complétement artériel; 3° j'ai indiqué le mode de formation des orifices et du sinus péricardique. »

A quatre heures, l'Académie se forme en Comité secret.

**Séance du 24 mai.** — Sur les variations séculaires de la figure mathématique de la Terre, par M. Faye.

— Sur les mélanges réfrigérants formés par un acide et un sel hydraté, par M. Berthelot. — « J'ai lu avec beaucoup d'intérêt la Note sur cette question, publiée par M. Ditte dans la dernière séance. Je suis complétement d'accord avec lui relativement à l'interpré-

tation du phénomène. J'ai montré, en effet, que les mélanges réfrigérants produits par voie chimique sont toujours la conséquence d'une réaction fondamentale, accomplie en vertu du principe du travail maximum (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 443 et 444). Dans le cas particulier de la réaction du sulfate de soude hydraté sur l'acide chlorhydrique, le froid produit résulte principalement de la séparation chimique entre le sulfate de soude et son eau de cristallisation et de la liquéfaction de celle-ci (même ouvrage, p. 451 et 647).

Le calcul présenté par M. Ditte montre fort bien, par exemple, que la transformation, par l'acide chlorhydrique dissous, du sulfate de soude hydraté en chlorure de sodium anhydre, acide sulfurique dissous et eau solide, dégage de la chaleur, mais que la liquéfaction immédiate de cette eau produit un froid qui l'emporte sur la chaleur précédente. Il rend raison du résultat final, dans ce cas particulier. Toutefois, je crois ce calcul insuffisant, parce qu'il ne s'applique pas à un certain nombre de cas analogues, et surtout parce qu'il ne tient pas compte du véritable point de départ des réactions, le maximum thermique répondant à la formation du bisulfate de soude et non à celle de l'acide sulfurique. C'est ce que je vais tâcher d'expliquer par une analyse approfondie des phénomènes. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

En résumé, les mélanges réfrigérants constitués par des sels hydratés, associés aux acides, aux bases ou à d'autres sels, sont réglés par la théorie suivante : le phénomène anomal que ces mélanges manifestent résulte du concours des énergies chimiques avec des énergies étrangères. Les énergies chimiques agissent conformément au principe du travail maximum, pour déterminer une première réaction exothermique, dont toutes les autres sont la conséquence. Les énergies calorifiques interviennent ensuite en sens inverse pour déterminer une absorption de chaleur, sous la quadruple forme de dissociation (sulfate de soude hydraté), de désagrégation par le dissolvant (équilibre entre le bisulfate de soude et l'eau), de dissolution (laquelle ne joue qu'un rôle intermédiaire dans le cas du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique concentré), enfin de liquéfaction (eau de cristallisation). Telle est, je crois, l'interprétation véritable des phénomènes. »

— Action des acides sur les alliages du rhodium avec le plomb et le zinc. Note de M. H. Debray. — « En fondant à haute température dans un creuset de charbon 1 partie de rhodium et 2 à 3 parties de plomb, on obtient un culot cristallin ayant la couleur du bismuth. L'acide azotique étendu l'attaque en lui enlevant son excès de plomb et laisse un résidu composé de petits cristaux brillants d'un alliage bien défini ($PbRh^2$) de deux métaux et d'une matière noirâtre plus légère que l'alliage et que l'on peut en séparer par lévigation ou par l'action de l'eau régale. Ce réactif dissout la matière noire sans altérer l'alliage cristallisé. La proportion de cette matière noire augmente avec la quantité de plomb allié au rhodium : quand le culot de plomb renferme 15 pour 100 de rhodium, au plus, elle constitue la totalité du résidu, qui est composé d'aiguilles noirâtres, friables et sans éclat métallique. Au microscope, ces aiguilles ne présentent aucune face plane, mais bien des surfaces rugueuses, corrodées par l'acide au milieu duquel elles se sont déposées. Si l'on élève progressivement la température de cette matière, elle perd d'abord un peu d'eau ; puis, vers 400 degrés, elle éprouve une véritable déflagration, avec production de chaleur et de lumière. Cette déflagration est accompagnée d'un dégagement de gaz azote et oxydes d'azote ; elle laisse un résidu fixe formé de rhodium et de plomb incomplètement oxydés. La matière noire contient donc du plomb, du rhodium, de l'azote et de l'oxygène, avec un peu d'eau, qu'elle perd vers 200 degrés et reprend à l'air à la température ordinaire.

L'eau régale un peu concentrée la dissout facilement ; il en est de même de l'acide sulfurique concentré et chaud, ce dernier en dégageant de l'acide sulfureux en abondance.

La composition de ce résidu n'est pas, d'ailleurs, absolument constante ; elle dépend de la richesse en rhodium du culot de plomb et aussi de l'action plus ou moins prolongée de l'acide azotique sur le résidu. On y trouve de 63 à 66 pour 100 de rhodium, de 15 à

20 pour 100 de plomb, de 2 à 3 pour 100 d'eau hygrométrique, et le reste, c'est-à-dire de 15 à 17 pour 100 d'oxygène et d'azote. Les analyses faites en vue d'évaluer l'azote et l'oxygène montrent que ces deux corps sont à peu près dans la proportion où ils existent dans l'acide azotique. On peut donc exprimer la composition élémentaire de ce corps en disant qu'il contient du rhodium, du plomb et les éléments de l'acide azotique.

Un composé analogue se produit entre le rhodium et le zinc. Ces singulières propriétés feront le sujet d'une prochaine communication.

— Détermination de l'emplacement d'un pont à établir sur le Danube, près de Silistrie. Note de M. Léon Lalanne.

M. le Secrétaire perpétuel lit une Lettre de M. Dubrunfaut qui, dans l'esprit de ce dernier, n'était pas écrite pour être insérée au *Compte-rendu*, mais était personnelle à M. Bertrand. S'il avait pu prévoir cette publicité, il lui aurait donné une autre forme et une étendue plus considérable en relatant toutes les richesses qu'il possède dans sa collection d'autographes. Voici cette lettre :

« Monsieur,

Je possède dans ma collection d'autographes beaucoup de pièces (Lettres, Mémoires et Rapports) qui ont appartenu aux archives de l'Académie. Si ces pièces étaient utiles pour reconstituer les archives, je les mettrais volontiers à sa disposition.

Pour asseoir votre opinion sur la valeur de ces documents, je vous en remets ci-joint un certain nombre.

J'y ajoute une lettre de Descartes au P. Mersenne qui a dû faire partie du lot de soixante-cinq Lettres dérobé par Libri. »

L'Académie accepte avec reconnaissance l'offre de M. Dubrunfaut et décide que des remerciements lui seront adressés. »

— Sur les transcendantes qui jouent un rôle fondamental dans la théorie des perturbations planétaires. Deuxième Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Tisserand.

— Sur la théorie des nombres complexes idéaux. Note de M. R. Dedekind, présentée par M. Hermite.

— Intégration de certaines équations différentielles à l'aide des fonctions. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur l'élimination. Note de M. C. Le Paige, présentée par M. Hermite.

— Utilisation industrielle de la chaleur solaire; par M. A. Mouchot. — « J'ai l'honneur de présenter à l'Académie de nouveaux résultats relatifs à l'utilisation industrielle de la chaleur solaire. Mes expériences, commencées près d'Alger le 6 mai 1879, ont duré presque sans interruption jusqu'à ce jour ; elles ont été particulièrement favorisées par les chaleurs torrides de l'été dernier. En attendant l'installation des grands appareils qui devaient me servir à résoudre complètement les importantes questions de la distillation solaire et de l'utilisation de la force motrice du Soleil, je me suis occupé d'expériences de chimie industrielle.

Les miroirs de $0^{m}.80$ permettent déjà d'effectuer dans le verre des opérations n'exigeant pas plus de 400 à 500 degrés de température. Parmi les opérations qui m'ont réussi, je citerai la fusion et la calcination de l'alun, la préparation de l'acide benzoïque, l'épuration de l'huile de lin, la concentration des sirops, la sublimation du soufre, la distillation de l'acide sulfurique, la carbonisation du bois en vase clos, etc.

Le fait le plus important que j'aie à signaler à l'Académie est la réussite définitive de mes essais d'utilisation mécanique de la chaleur solaire. Dès les premiers jours de mars, mon récepteur faisait marcher une machine horizontale sans détente ni condensation à raison de cent vingt tours par minute, sous pression constante de $3^{atm}.5$. Le calcul indiquant alors un travail disponible d'environ 8 kilogrammes, j'en ai conclu la possibilité de faire actionner par mon récepteur une pompe donnant le débit d'une noria commune. Le 18 mars, le succès répondait à mon attente, et je voyais un appareil élévatoire

encore bien imparfait donner un débit de 6 litres par minute à $3^{m}.50$ ou de 1200 litres par heure à 1 mètre, et lancer à 12 mètres un jet d'arrosage. Ce résultat, qu'il sera facile d'améliorer, s'obtient d'une manière constante de huit heures du matin à quatre heures du soir, et ni les vents les plus forts ni les nuages passagers ne le modifient sensiblement.

— Combinaisons des alcools avec la baryte et la chaux ; produits de la décomposition, par la chaleur, de ces combinaisons. Note de M. A. Destrem. — En traitant en vase clos, à une température variant de 150 à 175 degrés de l'alcool absolu et de la baryte caustique, on obtient en quelques heures la combinaison complète de ces deux corps. Il en est de même entre la chaux et l'alcool. J'ai étendu cette méthode à plusieurs alcools qui tous se sont combinés, dans les mêmes conditions, à la baryte et à la chaux.

La glycérine sèche se combine d'une façon remarquable à la baryte caustique et à la chaux vive. Si l'on mélange les deux corps de façon à former une bouillie pâteuse, et que l'on porte ce mélange à 50 degrés environ, on le voit devenir d'abord fluide, puis se contracter en se solidifiant avec un dégagement considérable de chaleur ; enfin la masse se réduit en poudre grenue en augmentant de volume ; la chaux est pour ainsi dire éteinte dans la glycérine sèche. Pendant cette combinaison, il se dégage un peu de vapeur d'eau.

L'auteur étudie ensuite l'action de la chaleur sur les nouveaux composés.

— Des réactions qui se produisent entre les sels ammoniacaux et le carbonate de chaux. Note de M. Nivet, présentée par M. Hervé-Mangon.

— Sur la formation du cal. Note de MM. Rigal et W. Vignal.

— Expériences relatives au choc péritonéal. Note de MM. P. Reynier et Richet.

— Sur la forme et le siége des mouvements produits par l'excitation corticale du cerveau. Note de M. Couty.

— Sur le pouvoir fixateur de certains organes pour les alcaloïdes introduits dans le sang qui les traverse. Note de M. P. Héger, présentée par M. Marey.

— Découverte de vaccin *horse-pox*. Note de M. de Pietra-Santa, présentée par M. Pasteur.

On parle beaucoup de la fréquence d'accidents vaccinoïdes sur la vache et sur le cheval ; mais, en réalité, il n'est pas toujours facile d'arriver au moment propice pour recueillir la précieuse lymphe, la porter sur les génisses et la cultiver avec succès.

Le 5 mai, M. Alexandre signalait à M. Leblanc un cas de *horse-pox* spontané, dans les écuries de M. Marx, aux Champs-Élysées, sur un cheval de sang arrivé d'Allemagne. La lymphe vaccinale, recueillie sur des lancettes, fut portée par M. Chambon sur une génisse de trois mois par trois piqûres sur la mamelle. Ces pustules évoluèrent normalement, et avec leur lymphe pure et limpide, nous pûmes inoculer, le 13, une deuxième génisse avec succès. Effectivement, le 19, nous montrions à MM. Leblanc et Hervieux, de l'Académie de médecine, une superbe éruption vaccinale (soixante pustules). La lymphe vaccinale de ces pustules a servi, le 20 et le 21, à l'inoculation de deux génisses (troisième et quatrième), qui assureront désormais le service des vaccinations de la Société d'hygiène, à partir du mardi 25 mai. »

— Sur un phénomène de sensibilité observé dans l'acacia. Note de M. T.-L. Phipson.

— Sur les terrains tertiaires de la Bretagne. Environs de Saffré (Loire-Inférieure). Note de M. G. Vasseur, présentée par M. Hébert.

— M. Peyraud soumet à l'Académie une Note intitulée : *Sur un signe de la mort réelle, tiré des caractères de l'eschare produite par l'application des cautères et en particulier par l'application du caustique de Vienne* (extrait) :

« La mort réelle peut être reconnue d'une façon pratique au moyen de l'application de cautères sur le sujet que l'on suppose mort : si l'eschare ne se produit pas, le sujet est *mort* ; si elle est *jaune et transparente*, le sujet est *mort* ; si elle est *noire* ou *rouge brun*, le sujet est *vivant*. »

A quatre heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

**Séance du 31 mai.** — Sur une lampe électrique automatique; par M. Jamin. — Nous extrayons de cette Note, qui n'occupe pas moins de six pages du *Compte-rendu*, ces quelques lignes sur les avantages que présente cette lampe. — « En résumé, dit M. Jamin, notre lampe réunit plusieurs qualités essentielles : elle s'allume et se rallume autant de fois qu'on le veut; elle n'exige qu'un circuit pour toutes les bougies voisines; elle remplace automatiquement celles qui ont brûlé en totalité par des charbons neufs; elle n'emploie aucune matière isolante de nature à altérer la couleur des flammes, ni aucune préparation préliminaire des charbons, ce qui diminue notablement la dépense. Si, à l'origine, elle éprouvait, comme toutes les autres, des variations d'éclat, cela tenait, non à elle, mais à la préparation défectueuse des charbons; ces variations ont disparu depuis, grâce à M. Carré, à qui l'on doit déjà tant, et qui vient de donner à ses charbons l'homogénéité nécessaire. Il nous reste à dire combien on peut allumer de bougies avec un travail donné, quelle est la quantité de lumière et de chaleur produites, et à quelle distance on peut les conduire.

J'ai employé dans ces recherches la machine Gramme; elle était actionnée par le moteur Otto, avec lequel on peut à chaque instant mesurer le travail dépensé, qui est rigoureusement proportionnel au nombre des explosions : il suffit de les compter. On sait que la machine Gramme est composée de deux organes distincts : la machine à lumières, constituée par des électro-aimants tournant rapidement dans un tore de fer enveloppé de fils induits, et une excitatrice à courants continus, qui ne sert qu'à aimanter les électro-aimants. Elle ne fait qu'un travail de préparation.

Le courant qu'elle produit augmente rapidement avec sa vitesse. Si petite que soit cette machine, on peut toujours atteindre l'aimantation nécessaire; mais on est obligé à une dépense de force considérable et limitée par l'échauffement croissant de l'organe. J'ai réussi, en me laissant guider par la théorie et par une meilleure distribution des fils, à réduire la chaleur au quart et la dépense au tiers, tout en produisant le même effet.

| | Machine primitive. | Machine modifiée. |
|---|---|---|
| | ch. | ch. |
| Dépense en chevaux........... | 1.394 | 0.51 |
| Intensité du courant........... | 0.98 | 0.90 |
| Vitesse........................ | 1447 | 1433 |

La dépense de travail, réduite à la moitié d'un cheval-vapeur, est devenue insignifiante.

M. Jamin est aussi parvenu à utiliser les machines Gramme mieux qu'on ne l'avait fait avant lui en diminuant la résistance de la machine et en augmentant celle du circuit, ce qui lui a permis d'allumer jusqu'à 24 foyers avec un moteur de 8 chevaux et la machine dite *à quatre lumières*.

Une suite d'expériences lui a montré que la dépense en chevaux, ainsi que la lumière totale, augmentent jusqu'à 9 lampes, puis que ces deux quantités diminuent ensuite. Il est clair que, si l'on veut avoir une grande totalité de lumière, il faut s'arrêter à ce maximum, mais que, si l'on veut avoir beaucoup de foyers plus faibles, il faut le dépasser; c'est ainsi qu'on arrive à 24 bougies de $0^{m}.004$ de diamètre, ne demandant qu'un tiers de cheval chacun. Mais il vaut mieux s'arrêter à 2 bougies d'un demi-cheval; elles sont plus belles et moins sautillantes. A mesure que les charbons se perfectionneront, on reculera cette limite.

Quant à la lumière de chaque lampe, elle diminue avec leur nombre; une seule avec la vitesse de 1500 tours vaut 134 carcels, 2 se réduisent chacune à 113, et quand on en a 14, elles ne valent plus que 50; c'est la division d'une somme totale, avec un quotient décroissant.

On peut remarquer que cette quantité de lumière est bien plus considérable que par les bougies ordinaires : la cause en est dans la direction des charbons, qui brûlent par le bas, non par le haut. Par le haut, on éclaire le ciel, ce qui est inutile; par le bas, on illumine le sol, ce qui est nécessaire. D'autre part, la flamme de l'arc, qui tend toujours à monter, abandonne les pointes et ne les réchauffe pas quand elles sont dirigées en haut;

elle les enveloppe et les noie, au contraire, dans une atmosphère à énorme température quand elles regardent le sol, ce qui exagère notablement leur éclat et prévient leur refroidissement. Une comparaison photométrique de deux bougies identiques dans le même circuit a démontré que l'éclat des pointes en bas est cinq fois égal à celui des pointes en l'air. Bien que leur température soit énorme, la quantité de chaleur n'est pas grande, parce que le foyer est petit. J'ai comparé cette chaleur à celle d'une carcel en mettant successivement cette lampe et un brûleur électrique dans un même calorimètre. En moyenne et à lumière égale, la combustion de l'huile développe 45 fois autant de chaleur que l'arc électrique.

Il ne me reste plus qu'à parler de la distance à laquelle on peut conduire la lumière; elle est d'autant plus grande que la machine tourne plus vite. Avec 1500 tours, on peut introduire dans le circuit 1 kilomètre de fil de cuivre ayant $0^{m}.001$ de diamètre, sans que la diminution d'éclat soit sensible; avec 2000 tours, on peut aller jusqu'à 4 kilomètres de ce fil ou 16 kilomètres de $0^{m}.002$. On conçoit ainsi la possibilité d'éclairer toute une grande ville par une usine unique rayonnant dans tous les sens. »

D'après M. E. Hospitalier, qui nous paraît très-compétent dans les questions d'éclairage électrique, il y aurait encore bien des *desiderata* au système Jamin. Nous croyons donc devoir renvoyer nos lecteurs à l'article qui vient de paraître dans *La Nature*, du 19 juin, où M. Hospitalier a publié ses observations.

— Sur la chaleur de combustion des principaux gaz hydrocarbonés; par M. Berthelot.

— Sur les idées cosmogoniques de Kant, à propos d'une réclamation de priorité de M. Schlœtel; par M. Faye.

— Dans son comité secret de la dernière séance, la section de mécanique avait présenté, sous la présidence de son doyen M. de Saint-Venant, la liste suivante de candidats à la place vacante dans cette section par suite du décès de M. le général Morin, liste, du reste, fort arbitraire, comme toujours, tant pour le classement des candidats que pour l'élimination de ceux qui auraient dû figurer aussi sur cette liste et dont on avait même sollicité la présentation.

| | |
|---|---|
| En première ligne................ | MM. Bresse. |
| En deuxième ligne, *ex æquo*, par ordre alphabétique........... | Boussinesq. |
| | Maurice Levy. |
| En troisième ligne................ | Haton de la Goupillière. |
| En quatrième ligne................ | Sarrau. |

Elle vient procéder aujourd'hui à l'élection, par la voie du scrutin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56,

| | | |
|---|---|---|
| M. Bresse obtient.............. | 32 | suffrages. |
| M. Maurice Levy obtient........ | 22 | — |
| M. Boussinesq.................. | 2 | — |

M. Bresse, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Synthèse de l'acide citrique. Note de MM. E. Grimaux et P. Adam. — Malgré la complexité de sa molécule, l'acide citrique, le seul des acides végétaux qui avait échappé jusqu'ici à la synthèse, a pu être reproduit artificiellement, grâce à la connaissance exacte de sa constitution, donnée par les recherches analytiques. Les vues théoriques qui ont précédé toute tentative expérimentale ont été absolument confirmées; les faits se sont passés comme ils étaient prévus, et rien n'est venu donner un démenti à ces inductions, ce qui, ajouterons-nous, est un véritable triomphe pour ces deux chimistes.

— Recherches sur les matières albuminoïdes du cristallin, au point de vue de la non-identité de celles qui sont solubles, avec l'albumine du blanc d'œuf et du sérum. Mémoire de M. A. Béchamp.

— Sur l'emploi des sables volcaniques dans le traitement des vignes attaquées par le phylloxera; par M. G. Novi.

— Un grand nombre de Mémoires et ouvrages imprimés sont envoyés pour les divers concours (prix de l'Académie et autres) dont le terme est fixé au 1er juin. Or, nous sommes au 31 mai, terme de rigueur.

— Sur les réfractions de Bessel. Note de M. Radau.

— Sur une extension aux fonctions de deux variables du problème de Riemann relatif aux fonctions hypergéométriques. Note de M. E. Picard.

— Sur une classe de deux fonctions doublement périodiques. Note de M. J. Farkas.

— Détermination de trois axes d'un corps solide sur lesquels les forces centrifuges exercent, par suite de la rotation, un effet maximum. Note de M. E. Brassinne.

— Sur l'équilibre d'élasticité d'un prisme rectangle. Mémoire de M. E. Mathieu.

— Téléphone à surexcitation magnétique. Note de M. Ader, présentée par M. Th. du Moncel.

— Étude de la distribution de la lumière dans le spectre. Note de MM. J. Macé et V. Nicati.

— Sur l'astigmatisme. Note de M. C.-J.-A. Leroy, présentée par M. Resal.

— Chaleur dégagée dans la combustion de quelques alcools isomères de la série grasse, ainsi que de l'œnanthol. Note de M. W. Longuinine, présentée par M Berthelot.

— Sur les mélanges réfrigérants formés de deux sels cristallisés. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Henri Sainte-Claire Deville. — « J'ai montré, dans une communication récente, que le refroidissement qui accompagne le mélange de certains sels cristallisés avec des acides concentrés doit être attribué à la liquéfaction de l'eau qui se sépare du sel hydraté. En prenant comme point de départ ce changement d'état de l'eau de cristallisation, on peut arriver à constituer des mélanges réfrigérants à l'aide de deux substances solides, dont l'une est un sel fortement hydraté. Il suffit pour cela de provoquer des doubles décompositions telles que le dégagement de chaleur qui les accompagne soit très-faible et que le grand nombre de calories empruntées par le changement d'état de l'eau soit, au point de vue thermique, le fait dominant de la réaction.

Suit une foule de considérations et d'exemples que l'auteur appuie de l'autorité des recherches de M. Berthelot en citant fréquemment son *Essai de mécanique chimique.* »

— Hydrate hydrofluosilicique cristallisé. Note de M. Kessler. — « Lorsqu'on prépare l'acide hydrofluosilicique $Fl^2Si + FlH$ par le procédé ordinaire, qui consiste à faire passer du fluorure de silicium dans de l'eau et en séparer la silice qui se dépose, il est impossible d'obtenir un acide concentré : le dépôt volumineux de silice l'absorberait en totalité. On ne peut pas non plus arriver à le concentrer par évaporation, parce qu'il se décompose alors partiellement en ses deux éléments. Il y a quelques années, les difficultés inhérentes à la séparation de cette silice m'ont suggéré un autre mode de préparation que j'ai publié et employé à une fabrication industrielle.

Il consiste à opérer par synthèse, et, au lieu de demander la formation de cet acide à la décomposition de l'eau, à faire simplement passer un courant de fluorure de silicium dans de l'acide fluorhydrique. Lorsque ce dernier est suffisamment concentré, il ne se dépose pas de silice et l'excès même de fluorure de silicium n'est pas absorbé.

En appliquant ce procédé, il m'est arrivé de voir tout à coup le tuyau qui amenait le fluorure de silicium dans le récipient, et ce récipient lui-même, remplis par des cristaux, les uns en masse compacte, les autres, au-dessus, en aiguilles. L'eau-mère pesait 55 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Ces cristaux, plusieurs fois fondus et reformés par un refroidissement suivi d'un égouttage étaient de l'acide hydrofluosilicique hydraté pur.

— Proportion d'acide carbonique dans l'air. Note de M. Marié-Davy, en réponse à la seconde Note de M. Reiset. — Dans cette réponse, l'auteur défend ses méthodes et ses

nombres, et aussi ses aides. « M. Reiset, dit-il, ne retrouve pas à Dieppe la diminution d'acide que M. Lévy a constatée à Paris à partir des derniers jours d'octobre. Cette discordance serait assez grave si l'on pouvait admettre que les vents ont toujours les mêmes allures et les mêmes propriétés sur les bords de la mer que dans l'intérieur du continent, et surtout si la comparaison, au lieu d'être limitée à quelques jours, s'étendait sans interruption à plusieurs années.

M. Reiset constate que, à la suite de deux séries d'analyses faites à un intervalle de six années, la proportion d'acide carbonique n'a pas changé, et il en conclut à la stabilité de cette proportion. M. Reiset, dans ses deux séries d'expériences, aurait obtenu deux résultats si différents, qu'on n'aurait pas plus le droit d'en inférer un changement permanent de la proportion d'acide que de la température moyenne de 1879 on ne peut inférer un refroidissement permanent du climat de Paris.

A la théorie de l'uniformité de proportion d'acide on peut opposer des faits nombreux et bien observés. Sans les rappeler ici, je puis citer les résultats de M. Truchot, qui a trouvé : 31.3 d'acide carbonique dans l'air de Clermont-Ferrand, à l'altitude de 395 mètres; 20.3 dans l'air du sommet du Puy-de-Dôme, à l'altitude de 1446 mètres; 17.2 au sommet du pic de Sancy, à l'altitude de 1884 mètres. Est-il permis d'attribuer ces écarts progressifs à des erreurs d'expériences ou à des corrections imparfaites?

A côté de la question d'altitude, il y a aussi la question de latitude. Les régions équatoriales et polaires, les régions maritimes et continentales contiennent-elles partout et en tout temps la même proportion d'acide? Nous l'ignorons, et des analyses accidentelles ne pourraient pas plus nous l'apprendre que quelques observations isolées du thermomètre ne pourraient nous renseigner sur les températures des divers climats.

— Préparation de l'acide malonique. Note de M. E. Bourgoin, présentée par M. Berthelot.

— Préparation de l'éther sulfurique neutre. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

— Présence dans le *soja hispida* d'une quantité notable d'une substance soluble dans l'alcool et facilement transformable en glucose; par M. A. Levallois.

— Fonctions de la vessie natatoire des poissons; par M. C. Marangoni.

— Recherches sur la structure de l'axe au-dessous des feuilles séminales chez les dicotylédones. Note de M. R. Gérard, présentée par M. Duchartre.

— Itinéraire de Biskra chez les Touaregs. Extrait d'une lettre de M. Roche à M. Delesse.

— De la structure et du développement du tissu dentaire dans la série animale; par M. E. Magitot.

— Sur la muqueuse de la région cloacale du rectum; par MM. G. Hermann et L. Desfossés.

— Sur l'inoculabilité du charbon symptomatique et les caractères qui le différencient du sang de rate. Note de MM. Arloing, Cornevin et Thomas, présentée par M. Bouley.

— Sur le voyage d'exploration de M. Rohlfs dans le Sahara oriental. Extrait d'une lettre de M. Berlioux à M. Yvon-Villarceau.

— Expéditions françaises dans l'Afrique centrale. Note de M. Marius Fontane, présentée par M. de Lesseps.

— M. Fr. Gimenez adresse une carte céleste projetée sur l'horizon de Mexico, accompagnée d'une explication.

**Séance du 7 Juin**. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Bresse à la place devenue vacante dans la section de mécanique, par suite du décès de M. le général Morin. — M. le Président invite M. Bresse à prendre place parmi ses confrères.

M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. W. Miller, correspondant pour la section de minéralogie.

— Sur un dérivé bromé de la nicotine. Note de MM. A. Cahours et A. Etard. — M. C. Huber a décrit un dérivé bromé de la nicotine, auquel il attribue la formule $C^{20}H^{13}Az^2Br^5$. Ce composé considéré comme un bromhydrate de bromure de nicotine bibromée a été obtenu par lui par l'action du brome sur une solution éthérée de nicotine. — D'après les circonstances mêmes de sa préparation, ces chimistes ont pensé que le brome réagissant sur l'éther, l'acide bromhydrique qu'il renferme pouvait bien provenir, non du remplacement de l'hydrogène de la nicotine par du brome, mais bien de l'attaque de l'éther par ce corps. Afin de s'affranchir de cette cause de perturbation, ils ont remplacé la solution éthérée de nicotine par une solution aqueuse, de manière à fixer, par addition, du brome sur les noyaux pyridiques qui, ainsi qu'il résulte des expériences publiées et d'observations antérieures, existent, ainsi qu'on n'en saurait douter, dans la nicotine. Des cristaux obtenus avec une solution aqueuse de brome à la température de 65 à 70 degrés affectent la forme d'aiguilles d'un rouge de bichromate de potasse, fines, longues de plusieurs millimètres et qui n'éprouvent aucune altération à la température ordinaire. Dissous dans une solution suffisamment concentrée d'acide bromhydrique, ce composé acquiert de la stabilité et ne perd plus sensiblement de brome. Par le refroidissement, il laisse déposer un produit cristallisé moins rouge que le précédent et qui, selon toute vraisemblance, est le bromhydrate du dérivé primitif.

Des dosages de brome parfaitement concordants et qui s'accordent exactement avec le calcul conduisent à établir pour cette substance la formule $C^{20}H^{14}Az^2Br^4$ ; jusqu'à plus ample information, il est probable que le composé signalé par M. Huber n'est autre que le bromhydrate de ce dérivé par addition, qui aurait pris naissance en vertu d'une réaction secondaire dont MM. Cahours et Etard ont évité la production.

On sait aujourd'hui que la plupart des alcaloïdes renferment des groupes pyridiques et, de plus, qu'ils donnent immédiatement, par le contact du brome et de l'iode, des dérivés solides qui, pour ce dernier, ont été déjà décrits par M. Jœrgensen comme des produits d'addition nettement définis. Il est probable, d'après cela, que les dérivés bromés amenés à l'état de cristaux pourront de même être sériés.

— Histoire géologique du canal de la Manche, par M. Hébert ; Première partie.

— M. Daubrée présente une Etude intitulée : *Descartes, l'un des créateurs de la Cosmologie et de la Géologie,*

— M. Th. du Moncel présente la 3e édition de son ouvrage sur le téléphone, le microphone et le phonographe.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de chimie en remplacement de M. Favre.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 43,

| | | |
|---|---|---|
| M. Chancel obtient.......... | 41 | suffrages. |
| M. Houzeau .......... | 1 | — |
| M. Reboul .......... | 1 | — |

M. Chancel est proclamé élu.

— Théorèmes sur la décomposition des polynômes, par M. D. Carrère.

— Résultat des traitements effectués sur les vignes atteintes par le phylloxera, Note de M. P. Boiteau.

— Lettre du consul de Grance à Charleston dans laquelle se trouve signalée la découverte du zircon aux environs d'Asheville, dans les montagnes de la Caroline du Sud.

— M. Dubrunfaut, après avoir acheté à grands frais des documents ayant appartenu à l'Académie : tels que mémoires de savants renvoyés à des Rapporteurs qui n'ont fait aucun rapport et ont gardé les mémoires chez eux, puis sont morts, et dont les papiers ont été vendus ou dispersés, ayant appris que l'Académie réorganisait ses archives, a cru devoir renvoyer à l'Académie tout ce qui portait d'abord le timbre de l'Institut, puis d'autres pièces ne portant pas ce timbre, mais ayant dû lui appartenir, puisqu'elles étaient adres-

sées à son Président. Parmi ces pièces, on signale des lettres d'Ampère, de Cauchy, de Descartes; des mémoires de Gay-Lussac, de Seguin, de Victor Regnault; des rapports de Vicq-d'Azir, de d'Alembert, de Baumé, de Dulong, etc. — Ces présents et non ces *restitutions* paraissent être très-agréables à l'Académie et elle adresse de nouveau ses remerciements à M. Dubrunfaut qui lui envoie aujourd'hui deux cent dix pièces nouvelles. Les collections de M. Dubrunfaut valent, dit-on, plus d'un million.

— Nouvelle génération de la surface de l'onde et constructions diverses. Note de M. A. Mannheim.

— Sur les formes cubiques ternaires. Mémoire de M. H. Poincaré, présenté par M. Hermite.

— Sur les fonctions irréductibles suivant un module premier. Note de M. A.-E. Pellet.

— Remarque relative à deux intégrales obtenues par Lamé dans la théorie analytique de la chaleur. Note de M. Escary.

— Mesure directe de la résistance intérieure des machines magnéto-électriques en mouvement. Note de M. Cabanellas, présentée par M. du Moncel.

— Transformation des poudres de guerre dans les étuis métalliques des cartouches d'infanterie. Note de M. E. Pothier, présentée par M. Berthelot. — Des analyses des cartouches datant d'époques différentes indiquent que la poudre s'est décomposée progressivement et que les transformations qu'elle a subies par le temps ont été d'autant plus grandes que les diminutions constatées des vitesses des balles sont plus considérables.

Les moyennes suivantes, obtenues dans les essais faits au mois de mars 1880, mettent ce fait en évidence.

| Dates du chargement des cartouches. | Vitesses moyennes restantes à 25m. |
|---|---|
| 27 mars 1880 | 430m.23 |
| 2e trimestre 1879 | 424m.30 |
| 3e — 1877 | 420m.43 |
| 4e — 1876 | 418m.60 |
| 2e — 1876 | 415m.54 |

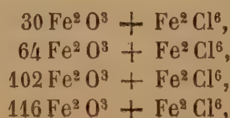
— Tir optique intérieur dans les batteries couvertes. Note de M. B. de Fraysseix.

— Sur l'oxyde de fer colloïdal. Note de M. L. Magnier de la Source, présentée par M. Wurtz. — « En soumettant à la dialyse les dissolutions basiques de perchlorure de fer découvertes par M. Béchamp et considérées par cet auteur comme des oxychlorures à composition définie, Graham parvint à éliminer une proportion notable du chlore qu'elles renfermaient et obtint un produit dont la composition pouvait être exprimée par la formule

$$30\,Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6;$$

mais Graham n'ajoute pas si, à son point de vue, le chlorure ferrique non encore séparé doit être considéré comme une impureté ou s'il est en combinaison avec l'oxyde, si une dialyse plus prolongée, en un mot, ne parviendrait pas à l'éliminer.

La préparation dialysée telle que Graham l'a obtenue et ayant la composition ci-dessus a été soumise à une dialyse prolongée pendant trois mois. Le produit, analysé au début de l'expérience, puis de mois en mois, a présenté des variations de composition exprimées par les rapports suivants :



$$30\,Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6,$$
$$64\,Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6,$$
$$102\,Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6,$$
$$116\,Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6,$$

et, après cette dernière analyse, il passait encore des traces de chlore à travers la membrane; mais la difficulté d'apporter quelque précision dans le dosage d'un élément n'exis-

tant plus, pour ainsi dire, qu'à l'état de traces dans le produit ne m'a pas permis de pousser plus loin mes déterminations quantitatives. Je puis seulement affirmer que la solution renfermant $Fe^2Cl^6 + 116\,Fe^2O^3$ perd encore du chlore par dialyse.

Je crois pouvoir conclure de cette expérience que l'hydrate ferrique est, dans certaines conditions, soluble par lui-même, sans qu'il soit besoin, pour expliquer sa solubilité, d'admettre que cet hydrate est engagé dans une combinaison plus ou moins complexe. M. Debray, par des considérations d'un ordre différent, a été conduit, il y a déjà longtemps, à une conclusion identique.

L'hydrate ferrique, en se séparant du chlorure, ne change pas d'aspect. Sa dissolution, de très-légèrement acide, devient d'une neutralité complète au papier de tournesol le plus sensible. Elle est limpide par transparence et par réflexion (quand elle n'a pas subi l'action prolongée de la lumière). Traitée par le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique, elle donne du bleu de Prusse; il convient donc d'admettre avec Graham que le peroxyde de fer soluble appartient au type de l'hydrate normal

$$2\,Fe^2O^3,\ 3\,H^2O$$

et non au type modifié $Fe^2O^3, H^2O$ ou métaperoxyde de fer de Péan de Saint-Gilles.

— Sur un nouveau sulfate d'alumine (sulfate d'alumine sesquibasique). Note de M. P. Marguerite. — L'alumine et l'acide sulfurique se combinent en proportions variables. La plus connue de ces combinaisons est le sulfate monobasique $Al^2O^3, 3\,SO^3$; tel qu'on l'obtient industriellement, il contient presque toujours un excès d'acide et d'eau, sa cristallisation en paillettes retenant toujours une quantité notable de liquide interposé.

En étudiant le sulfate d'alumine résultant de la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur, nous avons isolé un nouveau sulfate d'alumine correspondant à la formule $Al^2O^3, 2\,SO^3, 12\,HO$. La moyenne des analyses a donné :

| | |
|---|---|
| Alumine................ | 21.20 |
| Acide sulfurique......... | 33.84 |
| Eau..................... | 44.90 |

Le premier mode de préparation au moyen duquel il a été obtenu est la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur. Quand on chauffe au rouge avec ménagement de l'alun d'ammoniaque, il reste après l'opération du sulfate d'alumine anhydre; si la calcination a été poussée plus loin, il y a eu décomposition partielle. La matière, reprise par l'eau, donne une liqueur qui, concentrée, laisse déposer des cristaux de sulfate sesquibasique; on les purifie par des lavages à l'au froide faits rapidement et une nouvelle cristallisation.

Le mode de production par l'alun d'ammoniaque n'est pas le seul possible. Nous avons opéré sur le sulfate d'alumine ordinaire; desséché et calciné légèrement, il donne lieu à la même réaction. L'opération est assez délicate : si la température n'est pas assez élevée, la décomposition ne se fait pas; si elle l'est trop, on n'obtient que des sous-sels ou de l'alumine pure.

« On peut obtenir également le sulfate sesquibasique par voie humide. Deux méthodes se présentent à cet effet : 1° séparer une partie de l'acide en l'engagent dans d'autres combinaisons ; 2° en éliminer une certaine quantité en y ajoutant de l'alumine.

Pour la première, le mode de réduction qui réussit le mieux est le traitement par le zinc; on n'obtient pourtant ainsi que de petites quantités de sulfate sesquibasique. La seconde demande des dosages rigoureux ; mais, avec des ménagements, elle permet d'obtenir le sulfate en question.

Le nouveau produit présente précisément deux qualités qui manquent au sulfate monobasique : il est nettement cristallisé et ne contient aucun excès d'acide; en outre, éminemment soluble à chaud et à froid, il contient 21 pour 100 d'alumine, c'est-à-dire deux fois plus que l'alun et moitié plus que le sulfate ordinaire. »

— Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. Note de M. H. Moissan.

« L'action du chlore sur le sesquioxyde de chrome à 440 degrés est très-différente suivant que l'on emploie l'oxyde qui a été calciné ou celui qui ne l'a pas été.

L'oxygène agit de même. Le sesquioxyde de chrome calciné ne change point à 440 degrés dans un courant d'oxygène sec ou humide; le sesquioxyde non calciné augmente de poids et donne un corps d'un gris noir dont la composition se rapproche de la formule $Cr O^2$. Ce composé a pour propriété caractéristique de dégager du chlore soit avec l'acide chlorhydrique. soit avec un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Ce caractère le rapproche du bioxyde de manganèse $Mn. O^2$.

Lorsque l'on maintient du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un courant de chlore sec ou humide à la température de 440 degrés, l'oxyde n'est pas attaqué par le chlore. Son aspect et sa composition ne changent point. Si l'on répète l'expérience en employant un courant de chlore sec et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome que l'on porte progressivement jusqu'à la température de 440 degrés (température de l'ébullition du soufre), on voit d'abord de la vapeur d'eau se dégager, puis, lorsque la température est voisine de 440 degrés, d'abondantes vapeurs rouges apparaissent et viennent se condenser en un liquide ayant l'odeur caractéristique de l'acide chlorochromique $Cr O^2 Cl$. »

— Sur une combinaison de l'alcool allylique avec la baryte anhydre. Note de MM. C. Vincent et Delachanal.

« Un Mémoire publié par M. A. Destrem dans la séance du 24 mai dernier (voir plus haut) et relatif aux combinaisons des alcools avec la baryte et la chaux et aux produits de la décomposition par la chaleur de ces combinaisons, nous oblige à publier les premiers résultats de recherches entreprises, antérieurement à la publication de ce Mémoire, sur la production et les propriétés d'une combinaison de l'alcool allylique avec la baryte.

Nous avons observé qu'en desséchant l'alcool allylique sur la baryte anhydre, comme il est indiqué dans la plupart des ouvrages, on perd une quantité d'alcool allylique d'autant plus considérable que le produit de départ contient moins d'eau. Nous avons été ainsi conduits à penser que l'alcool allylique et la baryte se combinent pour former un allylate.

Lorsqu'on ajoute de la baryte anhydre en poudre à de l'alcool allylique, la masse s'échauffe beaucoup, jaunit légèrement, et la partie liquide, filtrée pour séparer l'excès de baryte et évaporée à sec au bain-marie dans le vide, laisse une masse de cristaux microscopiques. Nous n'avons pas encore terminé l'étude de cette combinaison; aussi nous nous contenterons, pour prendre date, d'indiquer qu'elle régénère de l'alcool allylique par distillation en présence de l'eau et qu'elle contient 62 pour 100 de baryte, au lieu de 56,88 qu'exigerait la formule $C^6 H^6 O^2 Ba O$. »

— Sur la fixité de composition des végétaux. Rapport entre la fécule, l'acide phosphorique et les substances minérales dans la pomme de terre. Note de M. H. Pellet.

— Analyse de graines de betteraves. Note de MM. H. Pellet et M. Liebschutz.

— De la désinfection et de la conservation au point de vue agricole des matières animales, et notamment du sang, par l'emploi du bisulfate d'alumine et de l'acide nitrique. Note de M. Et. Vautelet.

« J'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie un procédé destiné à traiter tous les détritus organiques provenant notamment des abattoirs et des marchés, tels que le sang, les abats sans valeur, boyaux, etc., etc., en un mot toutes les matières animales, si faciles à se corrompre et à compromettre la santé publique. Pour ne citer qu'un exemple, le sang provenant de la plupart des abattoirs, et même des abattoirs de Paris, est toujours traité d'une manière primitive, à l'air libre et sans désinfection préalable. Il y a là une cause énorme d'insalubrité et en même temps une perte considérable de matières utiles. Tout y est contraire aux lois hygiéniques les plus élémentaires et aux progrès de la science moderne.

Le procédé que je propose consiste dans l'emploi des matières suivantes, dans des proportions déterminées :

1° Sulfate d'alumine;

2° Acide sulfurique;

3° Acide nitrique.

Par l'addition de l'acide sulfurique au sulfate d'alumine, il se forme un bisulfate qui, moins soluble que le sulfate, provoque rapidement une parfaite coagulation du sang. Le rôle de l'acide nitrique est tout indiqué : coagulation de l'albumine du sang et formation de nitrate.

Ce traitement des matières organiques et surtout du sang provoque une complète désinfection et empêche toute altération ultérieure, en conservant à ces matières leur valeur fertilisante au point de vue agricole. »

— Sur les effets physiologiques de l'érythrophléine. Note de MM. G. Sée et Bochefontaine, présentée par M. Vulpian.

« L'érythrophléine, découverte par MM. N. Gallois et E. Hardy en 1876, est le principe actif extrait de l'écorce de l'*Erythrophleum guineense*, de la famille des légumineuses; c'est un alcaloïde auquel ces auteurs ont reconnu expérimentalement un pouvoir toxique considérable et une action remarquable sur le cœur.

L'action de l'érythrophléine sur le cœur, ainsi constatée, nous a suggéré l'idée d'introduire cette substance dans la thérapeutique des affections cardiaques; mais il était nécessaire, auparavant, de contrôler par de nouvelles expériences de physiologie le pouvoir toxique de cet alcaloïde et surtout d'étudier ses principaux effets physiologiques, notamment ceux qui peuvent être enregistrés au moyen de l'hémodynamomètre, du sphygmoscope et du pneumographe. C'est le résultat de cette étude que nous venons communiquer très-brièvement à l'Académie.

Suivent les expériences faites sur les batraciens, les lapins et les chiens.

La physiologie démontre que l'érythrophléine agit non-seulement sur le cœur, mais encore sur l'appareil respiratoire, et cette double action, sur ces appareils si importants, nous conduit à en faire l'application à la clinique et plus particulièrement au traitement des affections cardiaques ou respiratoires. Nous soumettrons prochainement le résultat de nos observations au jugement de l'Académie.

— Sur quelques caractères anatomiques des chiroptères du genre *Cynonycteris*. Note de M. Robin.

— Sur la métamorphose du *Prosopistoma*; par M. Alb. Vayssière.

— Sur une modification particulière d'un acarien parasite. Note de M. Mégnin.

— Observations helminthologiques et recherches expérimentales sur la maladie des ouvriers du Saint-Gothard. Note de M. E. Perroncito, présentée par M. Bouley.

« Dans une précédente communication, faite en commun avec le professeur Concato, nous avons appelé l'attention sur les causes de l'anémie pernicieuse qui fait tant de victimes parmi les ouvriers occupés au percement du tunnel du Saint-Gothard. Nous avons signalé à cette époque la présence, dans l'intestin des malades, de l'helminthe habituellement connu sous le nom d'*anchylostome* et qui doit porter le nom de *Dochmius duodenalis*.

De nouvelles observations, plus nombreuses et plus précises, me permettent aujourd'hui d'affirmer la nature essentiellement parasitaire de la maladie. De plus, elles m'autorisent à déclarer que celle-ci est sous la dépendance de trois espèces différentes d'helminthes : *Dochmius duodenalis* de Dubini, l'*Anguillula stercoralis* et l'*Anguillula intestinalis* de Bavay.

En résumé, il est constant que tous les individus revenus du tunnel du Saint-Gothard sous le coup de l'anémie ou oligoémie pernicieuse (et ils sont déjà nombreux) sont porteurs d'un nombre tellement considérable d'anchylostomes et d'anguillules, que la présence seule de ces vers suffit à expliquer le développement de l'anémie. J'ajouterai que l'apparition de cette anémie pernicieuse, dans les conditions dont il s'agit, n'est pas un fait isolé. Le docteur Giaccone, actuellement médecin de la Compagnie du Saint-Gothard, affirme qu'une maladie identique s'était déjà développée pendant le percement du tunnel de Fréjus.

Il s'agit donc d'une question qu'on peut, à bon droit, qualifier d'internationale, et qui mérite la plus sérieuse attention. »

**Séance du 14 juin.** — L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section de chimie, en remplacement de feu M. Zinin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 45,

| | | | |
|---|---|---|---|
| M. Stas | obtient........ | 40 | suffrages. |
| M. Bæyer | — ........ | 1 | — |
| M. Cannizaro | — ........ | 1 | — |
| M. Kekulé | — ........ | 1 | — |
| M. Melsens | — ........ | 1 | — |
| M. Meyer | — ........ | 1 | — |

M. Stas, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— M. Chancel, nommé correspondant pour la section de chimie, adresse ses remerciments à l'Académie.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les piéces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage de M. J. Chatin, intitulé : *Organes des sens dans la série animale.*

2° Plusieurs brochures d'anatomie et de physiologie de M. N. Joly.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie une nouvelle perte de la science : M. Jean-Mothée Gaugain, dont les beaux travaux sur l'électricité avaient été encouragés et récompensés par le prix Gegner pendant les cinq dernières années, a succombé, le 31 mai 1880, à une longue et douloureuse maladie.

(*La suite de la séance à la prochaine livraison.*)

# ACADÉMIE DE MÉDECINE

## Relations de la variole et de la vaccine. — Choléra des poules.

Par M. Pasteur.

(séance du 1er juin)

La variole et la vaccine intéressent vivement l'Académie : c'est justice, car la découverte de la vaccine est certainement un des plus beaux triomphes de la médecine. Je me rappelle ces belles paroles de William Pitt, défendant devant le Parlement le bill de récompense nationale proposé en faveur de Jenner :

« La Chambre ne doit pas craindre que la récompense excède le service; il n'en fut jamais de plus grand. Qu'elle vote donc tout ce qu'il lui plaira à l'auteur de la découverte de la vaccine : elle aura l'approbation générale. »

J'éprouve le besoin de me reporter à ces grands souvenirs, au sentiment de respect que doit inspirer tout ce qui concerne cette immense découverte, pour comprendre, sans l'excuser, l'espèce de trouble d'esprit qui s'est emparé, dans la dernière séance, de MM. Jules Guérin, Blot et Depaul. Quoi ! je fais une simple remarque au sujet des relations qui peuvent exister entre les virus varioleux et vaccinal; je fais observer que la science est partagée en deux camps au sujet de la dépendance ou de l'indépendance de ces deux virus, et je soulève une tempête ! MM. Jules Guérin et Blot m'accusent d'ignorance; M. Guérin me renvoie à la discussion qui eut lieu devant l'Académie de médecine en 1863 et 1864. M. Blot me prie de passer à la bibliothèque et de lire cette discussion, et que la lumière se fera dans mon esprit. M. Depaul me fait observer que je suis peu autorisé à parler de médecine par mes études antérieures, et, tout de suite, il en donne un exemple, que je demande la permission de lire textuellement devant l'Académie :

« Et ce serait quand la science est fondée sur des bases aussi solides que M. Pasteur « espérerait tout renverser, à l'aide de quelques expériences de laboratoire ! Je n'ai rien à

« dire contre la culture des microbes; j'accepte, me déclarant d'ailleurs incompétent sur « tout ce qui se passe dans les cornues; mais, quand M. Pasteur cesse d'être l'expérimen- « tateur habile que nous savons et qu'il s'engage dans les applications à la médecine, je « lui demande la permission de ne plus être de son avis.

« Ainsi, par exemple, dans sa récente communication sur le choléra des poules, où la « découverte d'un nouveau microbe lui a ouvert de si larges horizons, je trouve qu'il tire « des conclusions qui ne sont pas d'accord avec les prémisses. Comment peut-il prouver « que ces infiniment petits sont la cause réelle du choléra des poules? Ne pourrait-on pas « soutenir avec autant de probabilité qu'ils sont le résultat de la maladie? On nous a bien « dit que les poules inoculées avec le liquide de culture étaient mortes du choléra; mais « notre savant collègue a oublié de le prouver. Un seul fait est incontestable : c'est la mort « de ces animaux; quant aux symptômes qu'ils ont présentés, je ne les ai pas trouvés « semblables à ceux qu'avaient offerts ceux qui avaient succombé à la maladie sponta- « née. Ils sont morts empoisonnés, c'est tout ce qu'on peut dire, si on ne veut pas s'en- « gager dans le champ des hypothèses et des idées préconçues. »

Que je sois ignorant des choses médicales et vétérinaires, ne vous l'ai-je pas confessé bien souvent à cette place? J'aime à la répéter, cette déclaration, par esprit de méthode et de prudence et pour m'avertir de tous les efforts auxquels m'oblige l'honneur de parler devant vous; mais lorsque cette déclaration d'ignorance et d'incompétence est faite par des membres de cette Académie, sa gravité est bien différente : elle signifie que je parle de choses que j'ignore et que je me mêle de médecine quand je n'y suis pas autorisé. Dans ces conditions, ma fierté de chercheur consciencieux s'éveille et se révolte, et voici ma réponse :

Je me rends cette justice de n'avoir jamais pris la parole au milieu de vous, si ce n'est pour vous instruire. Le plus humble de tous les écoliers, et d'où qu'il vienne, est un maître lorsque, devant une assemblée scientifique, il apporte des faits nouveaux, des vues nouvelles. Je me rends encore cette justice que je n'ai jamais empiété sur le terrain médical, si ce n'est pour l'agrandir.

Et quant à la question que j'ai soulevée, je maintiens que je suis dans la vérité, c'est-à-dire qu'il y a et qu'il doit y avoir controverse au sujet des relations de la variole et de la vaccine, et que ce que j'ai observé dans le choléra des poules invite à se demander si le virus varioleux ne peut être transformé en virus vaccin autrement qu'en passant par les animaux. N'y a-t-il pas ici, devant moi, des représentants de la dépendance, comme il y en a de l'indépendance des deux virus? Au surplus, j'attends vos preuves que je me trompe quand j'expose qu'il y a aujourd'hui dans la science deux opinions contradictoires. Je les attends pour les discuter et pour vous montrer que, loin que j'aie parlé sans connaître le sujet, c'est vous qui, l'ignorant ou le comprenant mal, avez été conduits à me taxer d'insuffisance.

J'arrive maintenant à l'exemple de M. Depaul, au choléra des poules, *à la culture des microbes, à ce qui se passe dans les cornues,* comme vous dites, Monsieur Depaul; enfin, à savoir si j'ai, oui ou non, *oublié de prouver* que le microbe du choléra des poules est l'unique cause de la maladie et de la mort. Voici un vase renfermant en large surface du bouillon de poule parfaitement pur; par là, j'entends qu'il est inaltérable et au contact d'un air pur, absolument dépourvu de germes d'altération quelconque. Sa limpidité est irréprochable; d'autre part, voici deux vases qui sont troubles et qui, tous deux, renferment une culture du microbe du choléra des poules : celui-ci était hier, à une heure de l'après midi, dans le même état que le premier, renfermant le même bouillon et d'une limpidité parfaite. Pour le préparer, à l'occasion de la présente séance, dans l'état où il se trouve, je me suis servi de ce petit flacon, contenant une centième, une millième culture du microbe et de cette baguette de verre, effilée en pointe à la lampe. J'ai plongé cette pointe, pointe fermée qui n'aspire rien, qui ne peut faire que se mouiller, dans le petit flacon, et je l'ai transportée ensuite dans le grand. L'organisme, malgré cette quantité infiniment petite de semence, a pullulé avec une rapidité telle que, quelques heures après, des ondes

soyeuses apparaissaient dans le liquide, formées par des nuages animés de microbes, et que, vingt-quatre heures après, le trouble était ce que vous le voyez; et maintenant, ce liquide qui, hier encore, était du bouillon nutritif ordinaire de poule, absolument inoffensif, dont on pouvait injecter sous la peau de l'animal 1, 2, 10, 20 centimètres cubes sans provoquer ni la maladie, ni la mort, est en ce moment tellement virulent que, si vous faites passer sous la peau une très-petite fraction de gouttelette du liquide, fût-elle de 1 millième de goutte, l'animal périra, tout le corps rendu virulent, et après un désordre local dont je place ici devant vous les effets vraiment extraordinaires et effroyables.

Voulez-vous maintenant avoir la preuve que dans ce liquide, hormis la partie solide, animée, qui provoque ce trouble, il n'y a rien qui soit une cause de mort?

En voici la preuve :

Filtrons le liquide à l'aide de cet appareil; le liquide limpide qui passera au travers de ce filtre merveilleux, puisqu'il a retenu jusqu'au dernier tous les individus composant la colonie des microbes, le liquide, dis-je, injecté sous la peau, non par fraction de goutte, mais par dizaines de centimètres cubes, ne produira jamais la mort, pas plus qu'avant la culture.

Votre esprit, monsieur Depaul, est-il satisfait?

Pas encore, peut-être? Cette filtration vous gêne; c'est de la chimie, ce sont des cornues, comme vous dites. Eh bien! voici le virus enfermé dans un tube et pris non sous sa forme d'individu adulte, mais à l'état de germes, germes si ténus que ce liquide, qui en renferme des milliards de milliards, vous apparaît presque limpide comme de l'eau distillée; dans ce tube, cependant, il y a de quoi faire périr toutes les poules de la banlieue de Paris. Suspendons ce tube, pendant quelques jours, dans un lieu à température constante : les germes tomberont au fond, et alors, si nous inoculons toute la partie limpide supérieure comparativement à une trace des couches inférieures, la première inoculation laissera la poule en pleine santé, la seconde produira la maladie et la mort.

Parlez, si vous voulez, d'empoisonnement. Faites cette hypothèse, je le veux bien. Je ne connais, pas plus que vous ni personne, le mécanisme de la mort à la suite d'une maladie quelconque, pas plus que nous ne connaissons le mécanisme de la vie. Parlez de poison, si vous le voulez, mais vous serez contraint d'ajouter que si un poison fait la mort, c'est le microbe qui engendre le poison. Quant à la maladie spontanée et à tous les symptômes qu'on y remarque, je vous ai dit comment il était facile de la faire naître à l'aide de repas souillés par le microbe.

Si vous n'étiez pas satisfait, Monsieur Depaul, de ces raisonnements et de ces preuves de chimiste, il ne me resterait qu'à vous exprimer mes plus vifs regrets de ne point me trouver d'accord avec un des membres très-éminents de cette Académie.

M. J. Guérin. — La démonstration de M. Pasteur ayant été faite, ainsi qu'il l'a déclaré, en vue de donner satisfaction à M. Depaul, il serait intéressant de savoir si elle a convaincu M. Depaul.

M. Pasteur. — Et vous, Monsieur Guérin?

M. J. Guérin. — J'aurais préféré, avant de répondre à M. Pasteur, que M. Depaul eût bien voulu faire connaître son opinion; mais puisque notre collègue croit devoir garder le silence, je n'ai, moi, aucune raison de ne pas satisfaire immédiatement M. Pasteur. Je déclare donc à notre collègue que sa démonstration ne m'a pas du tout convaincu.

M. Pasteur. — Tant pis.

M. J. Guérin. — J'éprouve absolument le même sentiment à votre égard.

---

### Séance du 8 juin

M. Jules Guérin. — Les paroles prononcées en dernier lieu par M. Pasteur, en réponse au doute que j'avais exprimé à l'endroit de ses démonstrations, n'ont été qu'incomplétement rendues dans le *Bulletin* de l'Académie. Il en résulte que ma réplique imprimée semble n'avoir pas été motivée parce qu'a fait imprimer de la sienne M. Pasteur.

Voici les paroles articulées, à haute et intelligible voix, par notre collègue, lorsque j'ai dit n'avoir pas été convaincu par sa démonstration : *Tant pis pour vous*. Or, dans le texte imprimé, ne se trouvent pas ces mots : *pour vous;* de telle façon qu'on ne sait pas si ces mots : *tant pis* seuls, notre collègue, par un excès de modestie, ne se les est pas adressés à lui-même, ou si, par un sentiment différent, c'est ma personne qu'il a voulu en gratifier.

J'ai tenu à rétablir le texte et le sens des paroles de M. Pasteur, parce qu'elles renferment une provocation et un défi auxquels je n'entends pas me soustraire. Je déclare, au contraire, accepter cette provocation et ce défi, et je les accepte pour toutes les communications que nous a faites M. Pasteur, depuis son entrée dans notre compagnie.

Jusqu'alors j'avais gardé le silence sur les idées de M. Pasteur, quoiqu'elles fussent, ainsi qu'il me l'a écrit lui-même, un jour, en opposition complète avec les miennes. Mais l'extension sans limites que notre collègue tend à donner à son système, qui ne vise à rien moins qu'à bouleverser notre science tout entière, me fait un devoir d'intervenir, non seulement pour défendre mes propres travaux, mais pour défendre ce que je crois être les fondements de la médecine, contre les envahissements de la *théorie des germes*.

L'Académie comprendra, sans doute, qu'en me mettant ainsi à sa disposition et à celle de M. Pasteur, je doive pouvoir compter sur sa bienveillance à elle, et, de la part de mon contradicteur, sur une réciprocité de respect commandée par une égale sincérité de conviction, si ce n'est par une grande inégalité de talent.

M. Pasteur. — Contrairement aux assertions que vient de formuler M. Jules Guérin, je crois n'avoir jamais dépassé les inductions légitimes des résultats de mes expériences. Je suis à la disposition de l'Académie et de M. Jules Guérin pour la discussion de telle ou telle de mes études qu'il lui plaira de critiquer. Ce qui me surprend, c'est que M. Jules Guérin ne nous donne pas tout de suite l'explication de ce qu'il a dit dans la dernière séance, savoir, que ma démonstration que le choléra des poules a pour cause un microbe, ne l'a pas du tout convaincu. S'il voulait bien s'expliquer en premier lieu sur ce point, je crois que l'Académie lui en saurait gré. J'avoue qu'au moment où j'ai vu M. J. Guérin prendre la parole, je me suis dit : Enfin, je vais savoir ce qu'a voulu dire M. J. Guérin dans la dernière séance.

M. Jules Guérin. — La dernière communication de M. Pasteur sera nécessairement comprise dans la discussion générale de ses travaux. L'ensemble des travaux de notre collègue formant un tout dont les diverses parties s'enchaînent, chacune d'elles aura sa place et viendra à son tour. Malgré mon désir de donner satisfaction à la préférence qu'il vient d'exprimer, je lui demande la permission de suivre, dans mon examen, l'ordre qui me paraît le plus conforme au but que je me propose ; en un mot, j'entends rester libre pour le choix et l'ordre de mes argumentations. »

Pas commode et très-coriace, le vieux Jules Guérin.

---

# DE L'ASPIDOSPERMINE

## ALCALOIDE DE L'ÉCORCE DE QUEBRACHO

Par M. Georg Fraude.

Communication du laboratoire de chimie de l'Académie des sciences de Munich à la Société chimique allemande.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 2189.)

M. Bæyer a reçu de M. Schickendanz, dans le courant de cette année, une certaine quantité d'*Aspidosperma Quebracho* (*Schlechtendahl*); M. Schickendanz y avait trouvé une

substance cristallisable, ayant les propriétés générales d'un alcaloïde, et priait M. Bæyer de faire une étude plus complète de cette écorce.

M. Schickendanz communique les renseignements suivants au sujet de la provenance du quebracho :

« L'*Aspidosperma Quebracho* est un arbre qui se rencontre assez fréquemment dans la province de Santiago et dans la partie plate de la vallée où est située la ville de Catarmarca. De ce côté de l'Ambato, je ne connais qu'un groupe de ces arbres; ce groupe se trouve à l'issue de la *Quebrado del Molle,* à *4 leguas* environ à l'est de Pilciao. C'est de là que vient l'écorce. L'arbre appartient aux apocinées; Schlechtendahl l'a nommé *Aspidosperma Quebracho.* Depuis un grand nombre d'années, l'écorce est employée comme fébrifuge; selon l'opinion de plusieurs médecins de Tucuman, son efficacité serait à peu près égale à celle de l'écorce de quinquina. »

M. Dingler, conservateur du jardin botanique de cette ville, a eu l'obligeance de me donner la brève description pharmacognostique suivante de l'écorce en question :

« Les morceaux d'écorce d'*Aspidosperma Quebracho* qui m'ont été communiqués avec quelques fruits presque mûrs ont environ 1-2 centimètres d'épaisseur; la moitié extérieure est transformée en un liber, que traversent des fissures profondes, et recouverte d'une mince couche de liége. Le liber est, aux places non endommagées, d'une couleur jaune brunâtre tirant sur le rosé, plus ou moins rouge sur les tranches fraîches; il est traversé de lignes foncées, brunâtre-jaune, irrégulièrement concentriques, se fondant les unes dans les autres (lamelles de liége) et ponctuées de blanc. Ces taches blanchâtres, de diverses dimensions, sont assez abondantes dans tout le tissu et se révèlent sous le microscope comme des éléments épaissis, fortement sclérenchymatiques. L'écorce *interne,* encore intacte, est d'une couleur pâle jaunâtre; elle a de grosses fibres et elle est caractérisée par des filaments qui s'élèvent obliquement et qui se prolongent irrégulièrement dans diverses directions. Les cellules parenchymatiques et les groupes de cellules se reconnaissent aussi sur la tranche; cependant, ils ne ressortent pas aussi nettement que dans les parties transformées en liége. »

Il faut remarquer aussi que le bois du quebracho a été importé, dans ces derniers temps, en grande quantité, comme matière tannante.

Voici le meilleur procédé au moyen duquel j'ai pu préparer l'alcaloïde dont l'étude m'avait été confiée par M. Bæyer :

1kgr.5 de l'écorce finement broyée ont été traités à froid, selon la méthode de déplacement, par 5 litres d'eau, auxquels avaient été mélangés 100 grammes d'acide sulfurique concentré. L'extrait est brun foncé; il a une saveur fortement amère et présente l'odeur particulière des extraits de quinquina. Pour éliminer les acides tanniques et la plus grande partie des matières colorantes, on précipite l'extrait, au moyen d'une solution d'acétate de plomb concentrée, en léger excès. Après avoir filtré et avoir précipité le plomb par l'hydrogène sulfuré, on additionne de carbonate de sodium solide jusqu'à réaction alcaline, on filtre le coagulum qui se sépare, on dessèche à une température modérée et l'on extrait par l'alcool concentré. Le résidu qui n'est pas dissous par l'alcool consiste principalement en carbonate de calcium. On fait bouillir longtemps, avec du charbon animal, l'extrait alcoolique brun. Après avoir filtré, on élimine la plus grande partie de l'alcool par distillation et on ajoute un volume presque égal d'eau chaude. Par évaporation lente, l'alcaloïde se sépare en masses cristallines brunes. On les purifie par dissolution dans l'alcool, ébullition avec du charbon et traitement ultérieur, comme il a été indiqué plus haut. Après 4-5 cristallisations, on obtient l'alcaloïde en petits cristaux blancs, prismatiques, à faces fortement brillantes. Cet alcaloïde est faiblement soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau. Il fond à 205-206 degrés C. Chauffé fort, il se décompose partiellement et dégage des vapeurs qui excitent l'éternuement et qui ont une odeur rappelant fortement celle de l'accoléine. Par fusion avec un alcali, l'odeur des bases de pyridine ou de quinoline apparaît. Les chlorhydrates et les sulfates sont très-solubles dans l'eau. Les solutions possèdent une odeur amère intense, semblable à celle des solu-

tions de quinine. Le chlorhydrate est précipité en flocons blancs par la solution de sublimé; l'acide phosphotungstique donne un précipité blanc, amorphe. Le sel de platine doit être préparé avec quelque précaution. On dissout l'alcaloïde dans de très-petites quantités d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute ensuite une solution concentrée de platine, en léger excès; le précipité cristallin qui se sépare est séparé par le filtre aspirateur. Une solution du sel de platine dans l'eau se colore en violet foncé, par un long repos et par chauffage, en présence d'un excès de chlorure de platine. Le produit d'oxydation qui se produit alors n'a pas encore été étudié en détail. Le sel est d'abord desséché complétement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et peut ensuite être exposé sans danger à la température nécessaire pour l'analyse.

Dans l'analyse de l'alcaloïde, les nombres suivants ont été obtenus avec une préparation cristallisée en dernier lieu dans l'alcool absolu et desséchée à 120° centigrades :

| | I | II | III | IV | |
|---|---|---|---|---|---|
| C................ | 74.99 | 74.92 | ..... | ..... | pour 100. |
| H................ | 8.50 | 8.30 | ..... | ..... | — |
| N................ | ..... | ..... | 8.23 | 8.30 | — |

L'analyse du sel de platine desséché à 120 degrés (III et IV, préparations différentes) a donné les valeurs :

| | I | II | III | IV | |
|---|---|---|---|---|---|
| C................ | 46.70 | ..... | ..... | ..... | pour 100. |
| H................ | 5.56 | ..... | ..... | ..... | — |
| Pt............... | ..... | 17.44 | 17.45 | 17.48 | — |

Les résultats de l'analyse conduisent aux formules $C^{22}H^{30}N^2O^2$ ou $C^{22}H^{28}N^2O^2$ :

| | $C^{22}H^{30}N^2O^2$ et | $C^{22}H^{28}N^2O^2$ exigent : |
|---|---|---|
| C................ | 74.57 pour 100. | 75.00 pour 100. |
| H................ | 8.47 — | 7.96 — |
| N................ | 7.90 — | 7.96 — |

Pour le sel de platine :

| | $(C^{22}H^{31}N^2O^2)^2PtCl^6$ | $(C^{22}H^{29}N^2O^2)PtCl^6$ |
|---|---|---|
| C................ | 47.12 pour 100. | 47.29 pour 100. |
| H................ | 5.53 — | 5.19 — |
| Pt............... | 17.60 — | 17.68 — |

Une étude rigoureuse de l'alcaloïde que j'ai nommé aspidospermine, dont je m'occupe, décidera laquelle des deux formules est exacte et si la constitution de cet alcaloïde est en rapport intime avec celle du groupe de la quinine, comme l'analogie de composition et d'action physiologique le font supposer.

## De l'Aspidospermine.

Communication du laboratoire de chimie de l'Académie des sciences de Munich à la Société chimique allemande.

Reprenant ma première communication sur l'aspidospermine, je commencerai par communiquer, d'après une Notice qui se trouve dans un travail (1) sur l'acide québrachotannique du *Quebracho colorado*, de M. Pedro N. Arrata, à Buenos-Ayres, le nom exact de la plante qui fournit l'écorce que j'ai étudiée : *Aspidosperma Quebracho blancho Schlechtd.*

(1) *Estudio sorre el acido quebrachatannico del quebraco colorado*, par Pedro N. Arrata (Article publié dans les *Annales de la Societad cientifica Argentina*), 1879.

L'aspidos permine a une autre composition et d'autres propriétés qu'un alcaloïde contenu dans le quebracho colorado.

Quant à la composition de l'aspidospermine, de nouvelles analyses, faites avec une matière très-pure, ont confirmé la composition $C^{22}H^{30}N^2O^2$. Les combustions ont été faites dans un tube fermé; dans un tube ouvert, j'obtenais toujours au dosage du carbone des nombres trop bas et ne concordant pas entre eux.

J'ai trouvé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C............ | 74.2 | 74.28 | 74.25 | pour 100. |
| H............ | accident | 8.45 | 8.60 | — |
| La théorie exige : C......... | 74.58 | H......... | 8.47 | |

L'analyse du sel de platine, calculée pour la formule précédente, concorde bien avec les résultats.

Au sujet de la préparation, il faut mentionner qu'il faut éviter autant que possible les températures élevées, et que, dans de nouvelles préparations à l'aide des lessives dont j'avais séparé, par le carbonate de sodium, la plus grande partie de l'alcaloïde, j'obtenais encore des quantités considérables en précipitant par l'acide phospho tungstique, qu'on trouve maintenant à un bon marché relatif dans le commerce. On passe au blanchet; on traite le phosphotungstate d'aspidospermine encore humide par la lessive de baryte; on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique; on dessèche le précipité à une température modérée et on le traite par l'alcool, dans un appareil à extraction. Il est nécessaire, parfois, de traiter à plusieurs reprises, par l'acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré, l'alcaloïde impur dissous dans l'acide sulfurique.

En ce qui concerne la solubilité :

1 partie d'aspidospermine cristalline finement triturée se dissout dans 6000 parties d'eau à 14° centigrades. La solution possède une saveur encore nettement amère :

1 partie se dissout dans 48 parties d'alcool à 99 pour 100, à 14° centigrades.
1 partie se dissout dans 106 parties d'éther, exempt d'alcool et d'eau, à 14° centigrades.

Pour reconnaître et distinguer l'alcaloïde, on se sert surtout de la réaction par l'acide perchlorique, qui a été traitée dans la communication précédente. La réaction par l'acide sulfurique concentré et le peroxyde de plomb est remarquable aussi. Si l'on triture très-peu d'aspidospermine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et que l'on ajoute quelques grains de peroxyde, l'acide, lorsque l'on continue à triturer, se colore d'abord en brun; plus tard, la couleur passe au rouge cerise. Si l'alcaloïde n'est pas tout à fait pur, on observe une coloration violette qui se maintient quelque temps et qui présente la plus grande analogie avec la réaction connue de la strychnine. On doit se demander si cette réaction n'est pas produite par la strychnine ou un alcaloïde analogue, qui accompagnerait longtemps l'aspidospermine. Quoi qu'il en soit, cette réaction fournit un moyen de constater la pureté de l'alcaloïde. Si l'on emploie de l'anhydride iodique et de l'acide sulfurique concentré, on constate une réaction toute semblable. Le bichromate de potassium employé comme moyen d'oxydation produit un phénomène un peu différent. Si l'on ajoute à l'alcaloïde trituré avec de l'acide sulfurique une goutte de la solution du sel, on voit apparaître une zone brune qui passe lentement au vert olive.

Toutes ces réactions ont la plus grande analogie avec celles des bases du strychnos. Si l'on fait réagir du chlore sur de l'aspidospermine répandue dans l'eau et finement divisée, on ne voit pas apparaître de réaction chromatique comme pour la quinine; par contre, l'aspidospermine se transforme en une masse blanche floconneuse qui ne se dissout plus dans l'acide chlorhydrique.

Ces propriétés rappellent encore celles que Pelletier a observées sur la strychnine. Pelletier proposait le chlore comme réactif de la strychnine. On obtient aussi le même corps lorsqu'on laisse reposer l'alcaloïde pendant quelque temps à l'ombre, en vase fermé, avec de l'eau de chlore concentrée.

Le corps chloré qui s'est formé commence déjà à se décomposer, en brunissant, à 145° centigrades. La solution aqueuse de brome agit aussi comme l'eau de chlore; elle est dé-

colorée et l'alcaloïde se transforme en un corps jaune volumineux qui, longtemps après, devient blanc.

En ce qui concerne la préparation des sels, je ne suis pas encore parvenu, malgré des essais nombreux et variés, à obtenir un sel complétement cristallin.

*Sulfate d'aspidospermine.* — J'ai préparé ce sel en mettant un excès de base à de l'eau contenant de l'acide sulfurique, en agitant à plusieurs reprises avec de l'éther et en desséchant. A une certaine concentration, il se montre des aiguilles réunies en houppes mais qui ne peuvent être séparées de la masse sirupeuse principale.

Quand on continue à évaporer et à dessécher à 125° centigrades, on obtient le sulfate sous forme d'un corps transparent, dur, résineux, friable, soluble dans très-peu d'eau, enfin soluble dans l'alcool.

L'analyse d'une préparation dissoute plusieurs fois et redesséchée après filtration a donné des nombres qui s'appliquent à peu près aux sels neutres que voici :

$$2(C^{22}H^{30}N^2O^2) + H^2SO^4$$

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| | — | — |
| $SO^3$ .............. | 9.92 | 10.60 pour 100. |

*Chlorhydrate 'd'aspidosspermine.* — Le chlorure d'aspidospermine qui a été préparé par dissolution de l'alcaloïde dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique présente des propriétés analogues à celles des sulfates. Le dosage du chlore indique pour le sel la composition :

$$3(C^{12}H^{30}N^2O^2) + 4HCl.$$

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| | — | — |
| Chlore ........... | 11.75 | 11.86 pour 100. |

*Chromate d'aspidospermine.* — Le chromate jaune et le chromate rouge de potassium précipitent, dans les solutions assez étendues de la base, des sels jaunes qui s'oxydent à l'air, en se colorant en vert.

*Perchlorate d'aspidospermine.* — On l'obtient au moyen d'acide perchlorique aqueux, dans des solutions qui ne sont pas trop concentrées.

La solution chlorhydrique précipite, en outre, par les réactifs suivants :

*Perchlorure de platine :* précipité jaune, floconneux : si l'on fait bouillir ce précipité ou même de l'aspidospermine pure avec un excès de perchlorure de platine, la solution se colore en violet foncé.

*Iodure double de potassium et de mercure :* flocons jaunâtres.

*Iode dans l'iodure de potassium :* flocons bruns.

*Acide picrique :* précipité jaune.

*Tannin :* précipité blanc.

Il faut mentionner, en outre, que si l'on ajoute un excès de liqueur de Fehling à la solution chlorhydrique et que l'on fasse bouillir, la liqueur de Fehling est réduite.

On ne peut pas encore se procurer dans le commerce l'écorce d'*Aspidosperma Quebracho blanco.* Cependant, il serait désirable que les fabricants d'alcaloïdes prissent en main la fabrication de l'alcaloïde, car, d'après les recherches de M. F.-R. Penzoldt, publiées dans la *Berliner Klinische Wochenschrift*, 1879 :

« L'écorce de quebracho nous fournit un moyen de diminuer ou d'éliminer, pendant des heures entières, sans effets secondaires perturbateurs, diverses formes d'asthme dans diverses maladies du poumon et de l'appareil circulatoire. »

A la fin de la première communication, j'ai signalé l'analogie de composition de l'aspidospermine avec les bases du groupe de la quinine. L'aspidospermine doit-elle être comptée au nombre des bases du strychnos, avec lesquelles elle a quelques réactions communes ?

C'est ce que nous apprendront des recherches ultérieures.

# PRINCIPAUX BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES

PRIS DANS LES SIX DERNIERS MOIS

## EN ANGLETERRE ET EN ALLEMAGNE

**Fabrication de matières colorantes rouges et brunes dérivées de la naphtaline.** (Dérivés sulfoconjugués de l'oxyazonaphtaline.) *Badische Anilin et Sodafabrick* (Brevet allemand, n° 5411, du 12 mars 1878.

*1er procédé.* — On transforme la naphtylamine par l'acide azoteux en dérivé diazoïque, et ce produit est combiné à l'un des deux naphtols. La solution de chlorure de diazonaphtaline, obtenue par l'action du nitrite de soude sur le chlorhydrate de naphtylamine, est ajoutée lentement à une solution froide, diluée et alcaline du naphtol, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de précipité.

Après avoir lavé et séché la matière colorante, on la traite, au bain-marie, par 2 parties d'acide sulfurique fumant, renfermant 80 pour 100 d'anhydride. Le dérivé sulfoconjugué est transformé en sel de soude.

*2e procédé.* — La solution du chlorure de diazonaphtaline est ajoutée à une solution froide et très-alcaline de l'acide naphtol mono ou disulfonique. La solution alcaline est acidulée et le précipité transformé en sel de soude de l'acide oxyazonaphtalinesulfonique.

*3e procédé.* — Le dérivé sulfoconjugué de la naphtylamine est transformé en dérivé diazoïque correspondant et combiné à molécules égales d'$\alpha$ et de $\beta$ naphtol. 1 partie de nitronaphtaline est mélangée avec 2 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'acide sulfurique à 80 pour 100 d'anhydride, et le mélange chauffé au bain-marie jusqu'à transformation complète de la nitronaphtaline. La solution de l'acide nitronaphtalinesulfonique, diluée de 10 fois son volume d'eau, est réduite par le fer et le mélange des acides naphtylaminesulfoniques obtenus transformés en sel de chaux. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution, on parvient à isoler l'acide naphtylaminesulfonique difficilement soluble. Ce dernier est transformé par l'acide azoteux en dérivé diazoïque qu'on ajoute à une solution froide et maintenue alcaline de $\beta$ naphtol.

---

**Préparation de l'acide benzoïque et de l'anhydride benzoïque;** par M. Jenssen. (Brevet allemand, n° 6689, 30 octobre 1878.)

L'anhydride est obtenu en chauffant à 30 degrés un mélange de 3 parties d'acide sulfurique, de 4.6 d'eau, et 1 partie de trichlorure de benzine. L'anhydride se sépare sous forme de petites aiguilles qu'on recristallise de la benzine. En diluant l'acide avec de l'eau, on obtient de l'acide benzoïque. L'acide sulfurique peut être remplacé par l'acide phosphorique.

---

**Matières colorantes dérivées du mono et du binitroanthraquinone,** de Przybram et Comp. (Brevet allemand, n° 6926, 2 juillet 1878.)

Le mono et le biamidoanthraquinone sont chauffés avec de l'acide sulfurique renfermant 40 pour 100 d'anhydride. Il se forme la matière colorante; en chauffant plus longtemps, on obtient leur dérivé sulfoconjugué. L'amidoanthraquinone se prépare par réduction du dérivé nitré au moyen de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, ou en chauffant le corps nitré avec de l'ammoniaque très-concentrée, sous une pression de 3 à 4 atmosphères.

---

**Acide amidobenzolsulfonique et ses homologues**; par M. Græssler. (Brevet allemand, n° 4186, 12 mai 1878.)

Les dérivés sulfoconjugués de l'amidoazobenzol et de l'amidoazotoluol donnent des matières colorantes rouges; on les obtient par l'action de 3 à 5 parties d'acide sulfurique fumant sur 1 partie de chlorhydrate d'azoamidobenzol, à la température ordinaire, ou, au plus, à 70-100 degrés.

On lave, neutralise l'excès d'acide, dissout dans un alcali et évapore.

L'amidoazobenzol est obtenu en faisant agir l'acide azoteux ou les nitrites sur l'aniline ou ses sels.

---

**Préparation des acides sulfoconjugués de l'amidoazobenzol**, de M. Græssler. (Brevet d'addition, n° 7094, 13 février 1879, au brevet du 12 mai 1878.)

Au lieu de transformer l'amidoazobenzol en dérivé sulfoconjugué, M. Græssler prend l'acide sulfanilique comme point de départ. Par l'action de l'acide azoteux, il transforme ce corps en acide diazobenzinelsulfonique, et, en faisant ensuite réagir l'aniline sur ce corps, on obtient l'acide diazoamidobenzinesulfonique.

---

**Préparation de matières colorantes par l'action des acides disulfoniques du β-naphtol sur les dérivés diazoïques des phénols, des naphtols et de leurs éthers**, de MM. Meister, Lucius et Brüning. (Brevet d'addition, n° 3229, au n° 7217, du 3 décembre 1878.)

On remplace les dérivés diazoïques de la benzine et de ses homologues par les dérivés diazoïques des phénols et des naphtols, ou plutôt de leurs éthers.

Les dérivés diazoïques des amidophénols ou de leurs éthers sont obtenus d'après l'équation :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + HCl + NaAzO^2 = \begin{matrix} C^6H^4OH \\ | \\ Az = AzCl \end{matrix} + NaCl + 2H^2O$$

La matière colorante formée est purifiée par dissolution et précipitation par du sel, enfin séchée; elle est vendue sous forme de sel de potasse ou de soude.

Les diazophénols donnent des matières colorantes jaunes rougeâtres, leurs éthers des nuances bleues ou rouges; les éthers du diazonaphtol donnent des matières colorantes rouge violettes.

---

**Procédé de préparation de matières colorantes par l'action de la nitrobenzine et de ses homologues sur un mélange d'aniline ou de ses homologues en présence de chlorures doubles métalliques**, de MM. Herran et Chaudé. (Brevet allemand, n° 7991, 21 décembre 1878.)

En ajoutant à un mélange de chlorures métalliques et d'aniline de la nitrobenzine ou ses homologues, ou bien de la binitrobenzine, et qu'on chauffe le mélange de ces corps à 140 ou à 210 degrés, il se forme des matières colorantes. Les homologues de l'aniline donnent des couleurs rouges qui sont solubles dans l'eau chaude, à côté de matières grises, insolubles. On peut employer les chlorures doubles des chlorures suivants :

$$Al^2Cl^6,\ Fe^2Cl^6,\ Cr^2Cl^6,\ TiCl^4,\ SnCl^4,\ Sb^2Cl^5.$$

On obtient une matière colorante bleue en chauffant 2 parties d'aniline et 1 à 1 partie $^1/_2$ de chlorure double d'alumine et de zinc, jusqu'à près du point d'ébullition de l'aniline, en ajoutant 1 partie à 1 partie $^1/_4$ de nitrobenzine et en chauffant durant plusieurs heures.

Après le refroidissement de la masse, on dissout dans de l'acide sulfurique concentré, précipite la matière colorante par l'eau et la dissout dans les alcalis.

Il se forme une matière colorante rouge et une autre grise en chauffant, jusqu'à ce que

la masse soit devenue épaisse, 2 parties de toluidine avec 1 à 1 partie $^1/_2$ d'un chlorure double et en ajoutant 1 partie $^1/_4$ de nitrobenzine ou 1 partie $^1/_2$ de nitrotoluène.

---

**Procédé de préparation de matières colorantes par l'action de quinones chlorés sur les monamines aromatiques secondaires ou tertiaires,** de MM. Meister, Lucius et Brünning, à Hœchst-sur-Mein. (Brevet allemand, n° 8251, du 24 juin 1879.)

*Matières colorantes violettes.* — Pour obtenir ces corps, on fait réagir sur la mono et la diméthylaniline, et ses homologues, le chloranile brut, tel qu'il est obtenu en faisant réagir un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur le phénol.

On ajoute lentement 2 parties de diméthylaniline, 1 partie de chloranile, et l'on chauffe assez longtemps à 60-70 degrés. La masse, fondue et présentant un reflet mordoré, est débarrassée par ébullition avec de l'eau de l'excès de diméthylaniline. Pour obtenir la matière colorante à l'état de pureté, on la dissout dans 3 parties d'alcool et on précipite par de l'eau, elle est séchée et pulvérisée. La matière colorante forme une poudre présentant un reflet mordoré et colore en solution alcoolique la laine et la soie en violet. Le dérivé sulfoconjugué est soluble.

*Matières colorantes bleues.* — On fait réagir le chloranile sur la méthyldiphénylamine et ses homologues. On chauffe au bain-marie 2 parties de méthyldiphénylamine avec 1 partie de chloranile, jusqu'à ce que la masse soit devenue épaisse, et ensuite, à 120-130 degrés, jusqu'à ce qu'une tâte se laisse pulvériser après le refroidissement. Pour débarrasser le produit de la réaction de l'excès de méthyldiphénylamine, on le lave à l'acide chlorhydrique; ensuite, il est dissous dans 10 parties d'alcool et précipité par 10 parties d'eau. La matière colorante séchée forme une masse violette, se dissolvant dans l'alcool avec une couleur bleue et colorant la soie et la laine avec une nuance plus pure que la triphénylrosaniline.

*Matières colorantes vertes.* — Elles se forment par l'action du chloranile sur la diphénylamine benzylée et ses homologues.

3 parties de benzyldiphénylamine sont chauffées à 60 degrés, on ajoute 1 partie de chloranile et le mélange est maintenu à 60-80 degrés, jusqu'à ce qu'une tâte prélevée devienne cassante. Le produit de la réaction, d'une couleur violette, est dissous dans 50 parties d'alcool; à la solution filtrée, on ajoute 1 partie d'acide chlorhydrique de 1.2. La matière colorante précipitée, séchée et pulvérisée, forme une poudre verte foncée, soluble dans l'alcool. Le dérivé sulfoconjugué donne, selon la quantité d'acide sulfurique, une matière colorante qui peut remplacer soit le vert alcalin, soit le vert soluble.

---

**Préparation des dérivés sulfoconjugués de la rosaniline et des matières colorantes qui en dérivent, ainsi que de la purpurine et de l'alizarine par l'action du chlorohydrate de sulfuryle** $SO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$ de M. Jacobsen. (Brevet allemand 8764, 1er mars 1879.)

Parties équivalentes de rosaniline, de rosanilines substituées ou de leurs sels, de l'alizarine et de la purpurine, sont ajoutées au chlorohydrate de sulfuryle, placé dans un appareil refroidi et muni d'un agitateur. La réaction est achevée au bain-marie et les acides sulfoconjugués obtenus traités comme à l'ordinaire.

---

**Préparation de matières colorantes orangées et écarlates;**
par M. Levinstein. (Brevet anglais, n° 623, du 15 février 1879.)

Les matières colorantes orangées qu'on obtient par l'action des acides sulfoconjugués de l'α ou du β naphtol sur le diazobenzol ou ses homologues, se composent d'une matière

colorante rouge et d'une autre orange. On peut les séparer par macération avec de l'esprit-de-bois ou de l'alcool ammoniacal; l'écarlate est insoluble dans ce dissolvant, tandis qu'on obtient l'orange par évaporation de la solution alcoolique.

---

**Procédé de préparation de matières colorantes vertes en traitant les dérivés sulfoconjugués de la dibenzylaniline, de la dibenzyltoluidine et de la benzyldiphénylamine par des oxydants**; par M. F. de Lalande. (Brevet allemand 9569, du 25 juillet 1879.)

Selon la concentration de l'acide sulfurique, on obtient par l'action de cet acide sur les corps nommés ci-dessus des dérivés sulfoconjugués solubles ou insolubles. On obtient un produit insoluble en chauffant 10 parties de dibenzylaniline avec 30 à 40 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1.834 à 150-170 degrés.

On obtient un acide sulfoconjugué soluble en employant quatre fois le poids d'acide sulfurique fumant et en chauffant à 160 degrés. Les dérivés sulfoconjugués sont dissous dans de la soude ou un lait de chaux et oxydés avec du bichromate de potasse et de l'acide acétique. La réaction commence à froid, elle est terminée à chaud. La matière colorante est précipitée par du sel, mélangée avec 2 ou 3 parties d'acétate de soude et séchée. La solution renfermant les acides sulfoconjugués solubles est neutralisée, précipitée par du chlorure de baryum; on extrait la matière colorante par une solution bouillante de carbonate de soude.

On teint d'abord en bain alcalin, ensuite en acide; les matières colorantes sont vertes, mais on en obtient également à nuances bleues.

---

**Matières colorantes obtenues des dérivés sulfoconjugués des phénols et des acides diazosulfoniques des amines**; par M. R. Meldola. (Brevet anglais, 1864 et 10 mai 1879.)

On fait réagir les acides diazosulfoniques de l'aniline, de la naphtylamine, etc., sur les acides sulfoniques du phénol, naphtol, de la résorcine, etc. Il se forme des matières colorantes oranges ou écarlates.

On obtient de l'orange en faisant agir sur une solution de 10 parties d'acide sulfanilique, dans 20 parties d'eau, 4 parties d'azotite de soude, et en ajoutant de l'acide chlorhydrique. L'acide diazosulfanilique est versé dans une solution de 19 parties de β-naphtoldisulfite de soude dans huit fois son poids d'eau. Après avoir neutralisé la solution par de l'ammoniaque, on précipite la matière colorante par du sel.

Au moyen de l'acide xylidinesulfonique et de l'acide disulfoconjugué du β-naphtol, on obtient de l'écarlate.

---

**Matières colorantes obtenues au moyen de l'acide phtalique chloré ou nitrochloré**, de M. J. Casthelaz. (Brevet anglais, 4 février 1879.)

Ces matières colorantes appartiennent à la classe des phtaléines; mais, pour leur préparation, on ne se sert pas de l'acide phtalique, mais l'acide phtalique chloré ou nitrochloré. Les nuances de ces matières colorantes doivent être différentes. Ainsi, le chlortétrabromfluorescéine doit être rouge cerise, celle de l'éosine étant jaune.

---

**Production artificielle de l'indigo.**

M. A. Bæyer a pris un brevet concernant la production artificielle de l'indigo. Ce procédé ne peut encore effrayer les commerçants qui s'occupent de l'importation de ce produit naturel; mais c'est un premier jalon de posé et il encouragera les recherches de ceux qui cherchent à réaliser la synthèse de l'indigo.

M. Bæyer réduit l'acide nitrophénylpropiolique avec du glucose sur la fibre même. Par vaporisage, il se forme une matière colorante bleue très-stable qui doit être l'indigo lui-même.

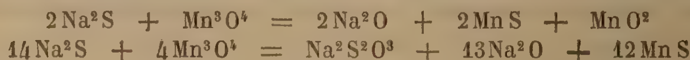
L'acide phénylpropiolique $C^6H^5 - C \equiv C - COOH$ est un dérivé de l'acide cinnamique; on l'obtient au laboratoire en chauffant l'acide cinnamique bromé avec de la potasse alcoolique.

---

# PROCÉDÉS. — RECETTES. — BREVETS

## Fabrication d'alcali.

Pour débarrasser les lessives brutes des sulfures, M. Weldon (Brevet anglais, 339, 28 janvier 1879) y ajoute un oxyde de manganèse hydraté, notamment l'hydrate de l'oxyde $Mn^3O^4$. Un contact prolongé, à froid ou à chaud, provoque la réaction suivante :



$$2Na^2S + Mn^3O^4 = 2Na^2O + 2MnS + MnO^2$$
$$14Na^2S + 4Mn^3O^4 = Na^2S^2O^3 + 13Na^2O + 12MnS$$

M. Weldon prépare son oxyde en précipitant une solution de sulfate ou de chlorure de manganèse par la chaux, et en insufflant de l'air. Le précipité de manganèse provenant de la purification est dissous dans l'acide chlorhydrique, ou bien on le réunit à la solution de chlorure de manganèse de la fabrique de chlore de M. Weldon. — Un brevet offrant un certain rapport avec le précédent a été pris en Allemagne par la fabrique Rheinau, le 22 juillet 1879.

## Préparation de sulfate de chaux et de magnésie.

Dans la fabrication des sels de potasse par la carnallite, les eaux dites *lessives finales* sont le plus souvent perdues sans aucun profit. Ces lessives renferment, en outre du chlorure de magnésium, des quantités notables de sulfate de magnésie et de sulfates de sesquioxyde de fer, deux impuretés qui sont très-nuisibles à la magnésie que l'on prépare avec ces lessives.

En raison de cet inconvénient, on traite les lessives de la manière suivante : Une certaine quantité de lessive finale est mélangée avec $^1/_5$ pour 100 environ de son poids de chaux calcinée récemment éteinte. Il se forme un précipité blanc verdâtre de phosphate de protoxyde de fer, mêlé d'un peu de gypse et d'hydrate de magnésie. Mais le liquide surnageant renferme encore beaucoup de sulfate de magnésie. On le réunit à une autre portion de la lessive formée à la fin de l'opération (chlorure de calcium), et on le transforme ainsi en chlorure de magnésium et en sulfate de chaux qui se sépare. Au moyen d'une bouillie de chaux, on précipite l'hydrate de magnésie.

On peut de même, à l'aide de ces lessives de chlorure de calcium, obtenir de la magnésie pure avec de la kiésérite ou du sulfate de magnésie. Avant de précipiter définitivement par la chaux, on éloigne le fer, au moyen d'une petite quantité de chaux. — Brevet allemand, 8777, 15 juin 1879. A. Rumpler, à Hecklingen.

## Fabrication du phosphore.

On décompose le phosphate par l'acide silicique et l'acide phosphorique par le carbone; on n'opère pas dans une cornue comme cela se faisait jusqu'à présent, mais dans un fourneau à soufflet, ce qui ferait économiser notablement de combustible.

Un haut-fourneau de 25 à 40 pieds de hauteur, pourvu d'une fermeture à son orifice, reçoit des couches alternatives de coke ou de charbon et d'un mélange de charbon, de

quartz ou silicates acides et de phosphates terreux (apatite, caprolithes, os). Ces mélanges sont façonnés en briques.

Les gaz de la combustion (oxyde de carbone) et la vapeur de phosphore se rendent dans un appareil réfrigérant, par un tuyau latéral adopté près de l'extrémité supérieure du fourneau.

Le mélange intime des matériaux et leur façonnage en briques sont des conditions essentielles.

L'appareil réfrigérant consiste en un grand nombre de tubes que les vapeurs traversent; il est muni d'une fermeture hydraulique. A la sortie des tubes, les vapeurs rencontrent un jet d'eau froide. — Brevet anglais, 49, janvier. 1879 J. P. Serve, à Givors.

---

### Raffinage de l'ozokérite.

On fait dissoudre l'ozokérite, soit au moyen du pétrole ou de l'éther de pétrole, soit au moyen des carbures du goudron d'un point d'ébullition de 40 à 80 degrés, ou bien dans le sulfure de carbone. On traite la solution par le charbon animal, ou par les résidus de la fabrication du ferrocyanate de potasse, ou par un mélange des deux; le meilleur est de la faire filtrer à travers ces matières. En soumettant la solution filtrée à l'évaporation dans le vide, ou à la distillation, ou, mieux encore, à un abaissement de température, on en retire l'ozokérite à l'état raffiné. — Brevet anglais, 333, du 27 janvier 1879. H. Ujhely, à Vienne.

---

### Imperméabilisation du cuir et des tissus.

A 1000 parties de cire blanche, on ajoute 60 parties en poids de vernis anglais, 40 parties en poix de Bourgogne, 80 parties d'huile de noisette, 50 parties de sulfate de fer et 20 parties d'essence de thym. Ce mélange préparé, on en imprègne les étoffes à chaud. — Brevet anglais.

---

### Cuir artificiel pour rouleaux lithographiques.

On fait un mélange de 20 parties de sirop, 20 parties de colle, 3 parties de nitres, 2 parties de sucre, 5 parties d'eau, 1 partie d'huile d'amandes, 1 partie de vert de chrome, de sulfate d'alumine et de carbonate de potasse. On fait fondre le tout dans un vase jusqu'à dissolution complète, en chauffant dans un bain d'eau ou de vapeur. Puis on verse la masse liquide et chaude dans un moule rond en métal, dans l'intérieur duquel on a placé, comme un noyau, un cylindre de bois d'un diamètre plus faible d'un centimètre.

Lorsque le liquide s'est complétement refroidi, on retire le cylindre de bois et on plonge le rouleau, pendant dix heures, dans un bain formé de 1 partie de sulfate d'alumine, 1 partie de carbonate de potasse et 10 parties d'eau; après quoi on le sèche. Au bout de quatre ou cinq jours, il se forme autour du rouleau une peau rigide et entièrement imperméable à l'eau. Ce procédé a été breveté en Allemagne sous le nom de M. Gripekoven et Comp., de Bruxelles. — Brevet 8738, 31 juillet 1879.

---

### Végétaline.

Cette substance peut remplacer, paraît-il, l'ivoire, le caoutchouc, le cuir et les autres matières semblables.

Elle aurait l'avantage sur le celluloïd d'être à un certain degré incombustible. Pour la préparer, on traite la cellulose par l'acide sulfurique de 58° Baumé à une température de 15 degrés. On lave, on sèche, on réduit la masse en granules et ensuite en poudre.

On mélange cette poudre successivement avec du savon de résine et du sulfate d'alumine, de sorte qu'il se forme une combinaison de résine et d'alumine. On rassemble la masse en pains, que l'on découpe en feuilles; celles-ci peuvent ensuite être façonnées à

volonté. Pour rendre cette substance incombustible, après le traitement par l'acide sulfurique, on la lave avec du sel ammoniac, ou mieux encore, on lui ajoute des silicates et du borax. — Brevet anglais, 127, du 11 janvier 1879. Otto Streuber, à Paris.

*Vernis d'ébéniste.*

Mélangez : cire d'abeilles, essence de térébenthine, huile de lin, vinaigre, beurre d'antimoine et esprit-de-bois. — Brevet.

*Saponification par les huiles minérales.*

On mélange du pétrole ou autres carbures d'hydrogène avec de l'acide stéarique, et au moyen de cé mélange on produit des savons alcalins. — Brevet.

*Enduit protecteur pour navires.*

On forme un mélange de goudron, d'esprit-de-bois, de résine, de laque en écailles, d'essence de térébenthine, d'oxyde de fer, d'oxyde de mercure, de sulfure d'antimoine et d'arsenic.

*Caoutchouc métallisé.*

Sous ce nom, la Compagnie Franco-Américaine a introduit dans le commerce un caoutchouc possédant la double qualité d'être à la fois dur et flexible.

Ce produit s'obtient par le mélange de caoutchouc non vulcanisé avec un métal quelconque à l'état pulvérisé, plomb, zinc ou antimoine.

Ce mélange ayant été opéré, on le fait suivre par la vulcanisation, exécutée de la manière habituelle.

*Matière incombustible.*

M. H. Harmet indique le procédé suivant pour préparer une matière réfractaire à la combustion. On mélange de la magnésie, qui a été exposée à la chaleur rouge, avec de la chaux, du graphite ou du coke à l'état de poudre. Par hydration de ce mélange, on le transforme en une masse solide qui possédera la qualité demandée.

---

## Innovations dans la fabrication de l'ammoniaque.

(Brevet anglais de M. Edm. Geissenberger, à Bruxelles).

On chauffe dans une cornue un nitrate ou un nitrite, de préférence du nitrate de baryum ou de potassium. Les produits gazeux de la décomposition sont mis en contact avec de la vapeur d'eau dans une autre cornue chauffée, qui est remplie de charbon. Là, l'azote et l'hydrogène, mis en liberté, se combinent et forment de l'ammoniaque.

On n'a besoin que d'une seule cornue, si l'on mélange le nitrate, que l'on veut décomposer, avec de l'hydrate de potasse et du charbon. Dans ce cas, du bicarbonate alcalin reste dans la cornue.

La base restée dans le premier vase peut être ramenée de nouveau à l'état de nitrate ou de nitrite. Pour cela, on la met en présence avec de l'azote et de l'oxygène, sous l'influence de l'électricité. L'opération a lieu dans un vase de terre renfermant la baryte, par exemple, et dans lequel l'air et l'oxygène arrivent par deux tubes; deux autres ouvertures donnant passage aux électrodes.

Le vase peut aussi contenir seulement de l'air et l'excédant d'oxygène nécessaire, et les vapeurs, formées par le courant électrique, être dirigées directement dans la cornue de décomposition, où arrive en même temps la vapeur d'eau.

Dans un autre procédé, l'ammoniaque est obtenue au moyen de l'azote atmosphérique et de la vapeur d'eau, sous l'action de l'électricité. L'appareil employé à cet effet consiste en une cornue renfermant des charbons ardents, dans laquelle on dirige la vapeur d'eau. Les gaz (hydrogène) sont retirés au moyen d'une pompe et comprimés dans un réservoir où, après s'être refroidis, ils peuvent être purifiés. Les gaz de combustion, provenant du chauffage de la cornue, sont amenés, par une pompe, dans un autre réservoir où l'acide

carbonique est fixé par la chaux. De ces deux réservoirs, l'azote et l'hydrogène son dirigés dans une caisse, où ils sont intimement mélangés par une roue hélicoïdale, mise en mouvement par le courant gazeux.

Au bas de la caisse est fixé un tube de verre renfermant les fils métalliques, entre lesquels jaillit l'étincelle. Un robinet adapté au tube permet de régler l'arrivée des gaz. Le gaz ammoniaque formé est absorbé par un moyen quelconque.

---

### Préparation d'un sous-nitrate de bismuth exempt d'arsenic.

Certaines sortes de bismuth du commerce, même celles d'Allemagne, qui sont obtenues presque exclusivement avec les matériaux des monts des mines, renferment assez souvent de l'arsenic. Le bismuth raffiné des fabrique de bleu de Saxe en est presque exempt, mais les autres produits de la même provenance renferment parfois 0.5 pour 100 et plus d'arsenic.

Un sel de bismuth arsénifère étant dissous dans l'acide nitrique froid de 1.20, où on l'introduit par petites portions, pour éviter l'échauffement, on obtient un liquide clair, s'il n'existe pas d'étain ou d'antimoine.

Si l'on porte le même bismuth dans de l'acide nitrique chaud et que l'on continue à chauffer fortement, on voit aussitôt le liquide se troubler, et se séparer une poudre blanche et lourde, qui ne disparaît pas par une nouvelle addition d'acide nitrique.

Dans le premier cas, il s'est formé, par oxydation, seulement de l'acide arsénieux, qui reste en dissolution à l'état d'arsénite de bismuth.

Dans le second cas, l'oxydation a été poussée jusqu'à l'acide arsénique qui se précipite sous forme d'arséniate de bismuth, sel très-peu soluble dans l'acide azotique.

Ce sel est presque insoluble dans l'eau. Dans l'acide nitrique, surtout s'il est chaud et concentré, il se dissout en petite quantité. Il est au contraire insoluble dans une solution de nitrate de bismuth contenant très-peu d'acide nitrique libre.

Un bismuth de Saxe très-riche en arsenic, qui renfermait 99.011 de bismuth, 0.099 d'argent, 0.318 de cuivre, 0.510 d'arsenic et des traces de sélénium, a été dissous dans l'acide nitrique, en chauffant fortement et en évitant que l'acide fût en excès. La solution claire, soigneusement séparée du dépôt blanc, ne renfermait pas de quantité appréciable d'arsenic. La quantité d'arséniate de bismuth formé a concordé exactement avec celle de l'arsenic que l'analyse avait trouvé dans le minerai.

Dans des expériences faites sur une assez grande échelle, on a procédé de la manière suivante :

Le bismuth (par quantité de 2 kilogrammes) à l'état de poudre grossière, fut porté dans de l'acide nitrique (densité 1.20) chauffé préalablement à 79 ou 90 degrés. On l'y introduisait par petites portions. Une réaction violente eut lieu, accompagnée d'un vif dégagement de gaz. On la renforça vers la fin de l'opération en chauffant plus fortement, à mesure que l'acide nitrique diminuait dans le liquide.

Dès qu'un peu plus du tiers de bismuth fut introduit dans le vase, il se produisit un trouble, par suite de la formation d'un précipité d'arséniate de bismuth.

Cependant si, comme dans la prescription suivie jusqu'à présent, on employait seulement 9 kilogrammes d'acide nitrique pour 2 kilogrammes de bismuth, il se séparait, aussitôt la dissolution effectuée, une quantité assez notable de nitrate de bismuth basique, sans doute par suite d'une perte d'acide, causée par le dégagement de gaz. C'est pourquoi on employa 10 kilogrammes d'acide pour 2 kilogrammes. Il ne se sépara alors, en moyenne, que 50 grammes de nitrate basique. Cela prouvait qu'il n'y avait plus que très-peu d'acide libre, et que, par conséquent, l'arséniate de bismuth sera complétement précipité.

La lessive concentrée obtenue ne doit pas être diluée, car l'arséniate se redissoudrait. Pour la clarifier, on la filtre sur de l'asbeste (lavé dans l'acide nitrique chaud), et on la fait cristalliser directement par évaporation.

La lessive renfermait encore des traces d'arsenic que l'on pouvait déceler par l'appareil de Marsh, et qui s'était sans doute dissous, vers la fin de l'évaporation, à l'état

d'arsénite. Mais les cristaux formés après l'évaporation, après avoir été bien lavés à l'eau acidulée d'acide nitrique, étaient complétement purs d'arsenic.

Il en était de même du sel basique préparé avec ce sel. Le rendement était à peu près égal au poids du bismuth employé.

Le sous-nitrate pouvant, par le procédé qu'on vient d'indiquer, être obtenu complétement exempt d'arsenic, avec un bismuth arsénifère, il n'est plus nécessaire, d'après l'auteur, que le bismuth destiné aux usages pharmaceutiques, soit, avant de l'employer, soumis à une purification spéciale, dans le but de le débarrasser de son arsenic. D'autant plus que les méthodes de purification ne font pas toutes atteindre le but qu'on se propose et occasionnent toujours une perte de bismuth. Ainsi, avec le procédé le plus efficace (fusion du bismuth en poudre avec $^1/_8$ de carbonate de soude et $^1/_{64}$ de soufre), il y a une perte sensible, par suite de la formation du sulfosel $Na^2SBi^2S^3$.

Thürach a présenté un procédé pour préparer du bismuth sans arsenic : fusion du bismuth durant un quart d'heure, sous une couche de chlorate de potasse additionnée de 2 à 5 pour 100 de carbonate de soude. Mais il est nécessaire que le métal ainsi traité soit réellement pur. Biltz également, en fondant le bismuth sous un mélange d'hydrate de potasse et de nitre, n'obtint pas le métal à l'état parfaitement pur d'arsenic. Il en est de même pour le traitement consistant à introduire le bismuth dans l'acide nitrique froid et à le chauffer ensuite modérément.

La précipitation partielle de la lessive nitrique par l'eau, suivie de la cristallisation du sel neutre et de la précipitation du sel basique, ne donne pas non plus de résultat sûr.

Le nitrate de bismuth des fabriques renferme aussi de petites quantités d'arsenic que l'on peut y découvrir à l'aide de l'appareil de Marsh. La plus grande consommation d'acide nitrique qu'exige le procédé décrit plus haut, doit être considérée comme compensée par l'obtention d'un produit exempt d'arsenic.

(*Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 418).

---

## Procédé pour allier le nickel au zinc.

(Brevet allemand, 9405, septembre 1879. Fleitmann. Iserlohn).

Par ce procédé on parvient à préparer du nickel renfermant jusqu'à 10 pour 100 de zinc. Le nickel acquiert ainsi, surtout lorsqu'on lui incorpore $^1/_{10}$ de magnésium, une ténacité et une dureté considérables, tout en conservant les propriétés qu'il possède à l'etat pur.

Le principe du procédé consiste à se procurer un mélange des oxydes des deux métaux, puis à les réduire ensemble. On peut opérer de plusieurs manières :

1° On précipite, par un alcali ou une autre base, les solutions d'un composé de nickel et d'un composé de zinc;

2° On calcine un mélange de combinaisons des deux métaux;

3° On mélange les oxydes des deux métaux, tout formés et purifiés;

4° On réduit d'abord faiblement l'oxyde de nickel, puis on le divise, on le mélange avec de l'oxyde de zinc et un corps réducteur, et on calcine le tout;

5° On introduit de la vapeur de zinc dans du nickel réduit en fusion.

(D'après le *Chemiker Zeitung*, 188, n° 15).

---

## Nouvelle préparation des vernis gras.

(Brevet allemand, 9444, du 15 juillet 1879. O. Holtzwich, Dresde).

Pour la fabrication des laques, on emploie surtout des résines dont le point de fusion est très-élevé (copal, succin), parce qu'elles fournissent des vernis résistants et très-durables à l'usage.

Pour que ces résines puissent être dissoutes dans le vernis à l'huile et l'essence de térébenthine, il faut qu'elles soient chauffées pendant longtemps au-dessus de leur point de fusion, de manière à en séparer, par distillation, certains de leurs produits volatils.

Jusqu'à présent le chauffage de ces résines était opéré dans des vases ouverts, sur feu direct. Il en résultait fréquemment la carbonisation d'une partie des résines et l'inflammation des vapeurs, toujours des effluves de vapeurs empyreumatiques empestant le voisinage, et de graves maladies d'yeux pour les ouvriers occupés à ces manipulations.

Dans le nouveau procédé, la fusion préparatoire des résines s'effectue au moyen d'un courant d'air chaud que l'on fait circuler dans les vases. Les produits gazeux qui s'échappent sont recueillis à leur sortie dans un réservoir refroidi et clos; et par leur nature physique, ils indiquent le moment où il faut arrêter l'opération.

L'air chaud, après avoir servi à fondre les résines, est utilisé encore à transformer l'huile de lin en vernis.

En employant des vases de plomb, ou recouverts de feuilles de ce métal, on est dispensé d'ajouter de la litharge.

L'huile de lin coule lentement, de haut en bas, dans un appareil consistant en plusieurs caisses superposées, et se rassemble dans un réservoir (sorte de monte-jus). De là, elle est élevée, au moyen de l'air comprimé, dans un autre vase, d'où elle coule de nouveau dans l'appareil des caisses. Ce mouvement est continué jusqu'à ce que la formation du vernis soit achevée.

Avec cet appareil, on obtient en quatre fois moins de temps que par le procédé ordinaire, un vernis clair, fin et d'une excellente consistance, qui peut rivaliser avec les meilleures laques anglaises.

---

### Traitement des corps gras.

Procédé breveté de M. E. Field, à Londres, et relatif à la saponification des corps gras au moyen de l'eau et de la chaleur. Le perfectionnement consiste en ce que le procédé s'exécute dans un cylindre horizontal en fer, placé au milieu du foyer. Le cylindre, hermétiquement clos, est pourvu d'un agitateur.

L'opération terminée, le contenu de l'appareil, finement divisé, est chassé par un courant d'air, afin qu'une partie de l'eau puisse s'évaporer en même temps.— Brevet anglais, n° 646 du 15 février 1878.

---

### Conservation de la levûre.

Le séchage de la levûre dans le but de la conserver a toujours échoué jusqu'à présent. Ce mode de conservation rencontrait en effet un double obstacle. Séchée à une température relativement basse, la levûre se décomposait par un commencement de putréfaction. Séchée rapidement, et par conséquent à une température plus élevée, la levûre perdait sa propriété de ferment, par suite de la destruction de ses éléments albuminoïdes, coagulés par une chaleur trop intense.

L'inventeur du procédé de conservation dont il s'agit opère de la manière suivante :

Après l'avoir exprimée dans un sac de toile, pour l'affranchir de l'eau adhérente, la levûre est réduite rapidement en filaments très-ténus, afin que le séchage, entrepris immédiatement, n'exige qu'un temps assez court, même à la température ordinaire.

C'est en la faisant passer à travers un crible qu'on donne à la levûre la forme de fils. Ceux-ci sont reçus sur une planche et séchés aussitôt à une chaleur modérée. La levûre ainsi traitée conserve toutes ses propriétés.

La machine qui donne à la levûre la forme filamenteuse se compose essentiellement d'un cylindre fermé à l'une de ses extrémités par un tamis ou un crible fin. Un mécanisme placé dans l'intérieur du cylindre presse la levûre contre le crible et la force à sortir sous forme de fils. — Brevet allem. du 22 janvier 1878, Fr. Reichenkorn à Charlottenbourg.

---

### Transformation de l'agate ordinaire en onyx.

Les pierres sont d'abord imprégnées avec une dissolution de peroxyde de fer. Ensuite les parties que l'on veut voir apparaître en blanc ou blanc jaunâtre sont attaquées par la potasse caustique.

Il suffirait alors de sécher et de chauffer, pour que la transformation désirée soit complète. — Brevet allemand de MM. Kullmann et Lorenz.

---

### Température de fusion de quelques métaux et sels.

Pour déterminer les températures de fusion et d'ébullition supérieures à celle de l'ébullition du mercure, MM. F. Carnelly et W. Carleton Williams se servent de divers sels et métaux, dont la température de fusion est exactement connue.

Les résultats obtenus par ce simple procédé sont les suivants :

Au moyen de sels fusibles, on a trouvé que le point d'ébullition est pour l'acide palmitique, 339-356 degrés; pour l'acide stéarique, 359-383 degrés; pour le sélénium, 676-683 degrés; pour le bichlorure de tellure, 327 degrés; pour le tétrachlorure, 414 degrés; pour le tétrabromure, 414-427 degrés; pour le bichlorure d'étain, 617-628 degrés; pour le bromure, 617-634 degrés.

Avec les métaux purs au lieu des sels, on a trouvé que le point de fusion du chlorure de plomb est 861-1000 degrés, celui du chlorure de cadmium 861-1000 degrés, celui du sodium 861-1000 degrés, celui du potassium 719-731 degrés, celui du bismuth 1090-1600 degrés; le plomb fond à 1600-1800 degrés; l'étain à 1600-1800 degrés, l'antimoine à 1090-1600 degrés.

Il existe une relation remarquable entre les points de fusion du chlore, du brome et de l'iode d'une part, et ceux du soufre, du sélénium et du tellure de l'autre. En comptant des températures absolues, c'est-à-dire à partir de — 273 degrés, les températures de fusion des trois derniers corps sont presque deux fois plus élevées que celles des trois autres. De même, en se plaçant dens les mêmes conditions, on trouve que les températures d'ébullition du soufre et du sélénium sont très-approximativement trois fois plus élevées que celles du chlore et du brome.

(*Chem. News*, vol. XXXIX, p. 286.)

---

### Saccharification des matières amylacées.

L'emploi à cet effet d'un acide minéral (acide sulfurique) présente cet inconvénient que la solution sucrée retient des sulfates, et que, par suite, le charbon animal qui sert à la purification, absorbe en peu de temps de grandes quantités de sulfate de chaux. Pour améliorer la fabrication sous ce rapport, M. E. Delarue remplace l'acide minéral par un acide végétal. La réaction a lieu en vase clos et la température doit être plus élevée que dans le procédé ordinaire.

Les avantages de ce procédé (breveté) consistent principalement en ce que les sirops obtenus sont incolores et affranchis de toute saveur désagréable; celle-ci en effet lui est ordinairement communiquée par des réactions secondaires de l'acide minéral fort.

L'acide tartrique et l'acide oxalique sont ceux qui fournissent les meilleurs résultats. Ce dernier acide peut être employé dans la proportion de 3 millièmes du poids de l'amidon.

A la température de 140 degrés, la transformation de la fécule de pommes de terre est opérée en quarante-cinq minutes, après la cessation de la pression.

Il faut environ vingt minutes pour mélanger l'amidon avec de l'eau et l'introduire dans l'appareil, qui peut contenir 100 kilogrammes de farine d'amidon sèche; quinze minutes pour exercer la pression et quarante-cinq minutes pour la saccharification; le procédé demande ainsi, en tout, quatre-vingts minutes.

---

### Coton à bâtir et bois artificiels.

L'Amérique est fertile en inventions extraordinaires. La plus récente et la plus curieuse est celle du coton à bâtir et des bois artificiels.

Il ne s'agit rien moins que de bâtir des maisons en coton. Déjà la découverte du procédé a été patentée et essayée avec un succès complet. On se sert du coton vert de qualité inférieure, des débris épars dans les champs, même des balayures de fabriques; enfin, de tout ce qui est jeté comme rebut et que ne veulent pas prendre les papetiers. On en fait une pâte qui acquiert la solidité de la pierre.

Ce coton architectural est enduit, à l'extérieur, d'une substance qui le rend imperméable à la pluie. Il faudra désormais, pour construire de fond en comble une maison de coton, moitié moins de temps que pour ériger une maison en briques. Elle sera à l'épreuve du feu, tout aussi solide qu'une maison en pierre, et cela coûtera trois fois moins.

Les charpentes seront faites avec de la paille de blé. Ce bois artificiel, excessivement dur, est obtenu par les procédés suivants : la paille est d'abord transformée en feuilles de carton par les procédés ordinaires des papeteries, puis les feuilles empilées sont traitées par une solution qui durcit les fibres. Il suffit ensuite de quelques passages dans un train de laminoirs pour obtenir un produit ayant toutes les qualités du bois de construction. Le traitement chimique subi par la matière la rend imperméable et difficilement combustible.

La menuiserie est fabriquée au moyen d'un carton qui diffère peu du précédent. Il est seulement un peu moins dur. Il se prête à tous les ouvrages de la menuiserie. Il se scie, se rabote; on le cloue, on le colle, on le fend, et il reçoit des moulures absolument comme le bois naturel.

Chauffé devant le feu, on peut le cintrer et lui donner les formes les plus variées; les couleurs et les vernis s'y appliquent parfaitement et sont plus durables que sur le bois. Le carton est insensible aux variations de la température, il peut être exposé au soleil ou à la pluie sans se fendre. (*Officiel*, 30 mars 80.)

---

## VARIÉTÉS

### Décoloration de tous les textiles d'origine végétale ou animale.

Par M. J.-M. Clément.

Les procédés employés, tout en rentrant dans une certaine mesure dans ceux dont on se sert habituellement, en diffèrent cependant essentiellement, tant par les manipulations que par les corps qui permettent d'obtenir une décoloration très-rapide.

La première opération, dans tout blanchiment, est de débarrasser l'étoffe du parement dont on s'est servi pour le tissage; on emploie à cet effet le trempage à l'eau tiède et les lessivages; dans ce nouveau système les opérations se font à froid; on met tremper la toile dans l'eau, avec addition de levûre, et on produit la fermantation des collets et parements sans altérer la fibre.

Après douze heures, cette fermentation est terminée; on rince fortement l'étoffe et on la passe dans un bain d'oxydant composé comme il suit :

| | |
|---|---|
| Eau............................ | 1.000 litres. |
| Nouveau sel oxydant............ | 500 grammes. |

Le dosage du bain d'oxydant ne peut être donné exactement, car il diffère suivant le degré de blanchiment et la rapidité que l'on désire.

Après une heure de trempage, on rince fortement et l'on plonge dans le bain n° 2.

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 1.000 | litres. |
| Sulfite ou hyposulfite de soude | 1.500 | grammes. |
| Acide sulfurique | 750 | — |
| Ou acide chlorhydrique | 875 | — |
| Carbonate de soude ou de potasse. | 250 | — |

Dans le cas où l'on emploie ce dernier sel, on doit tenir compte, dans le dosage, de son rapport avec la soude.

Après deux heures de contact, on rince et l'on met dans un bain d'hypochlorite de soude ou de potasse présentant la composition suivante:

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 1.000 | litres. |
| Hypochlorite de soude ou de potasse. | 330 | — |
| Carbonate de soude | 2.500 | grammes. |

Après huit ou dix heures, la décoloration est ordinairement obtenue pour le coton; il n'y a plus qu'à rincer et à passer dans le second bain pendant une heure, puis on rince à nouveau et l'on apprête comme d'habitude.

Pour la toile il faut répéter ces diverses opérations dans le même ordre jusqu'au blanchiment parfait.

Trois opérations suffisent ordinairement.

La décoloration de la laine diffère de celle des textiles végétaux par une première préparation, qui remplace la mise en levûre; par exemple, pour obtenir le blanchiment de la laine brute, on est dans l'usage de désuinter la laine soit avec le suint d'un bain ayant déjà servi, soit avec de l'urine putréfiée.

Le système de M. Clément diffère essentiellement de la méthode ordinaire, en ce que l'on commence par ensimer la laine brute avec de l'acide oléique ou une huile tournante; l'ensimage étant bien fait, après une ou deux heures de repos ou mieux plus, la laine est lavée dans un bain d'eau pure, soit tiède, soit froide, que l'on renouvelle jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée.

Le trempage dans l'eau ne présente aucun inconvénient pour la fibre: la laine étant imprégnée d'huile ne peut ni se gonfler ni se déchirer, et le feutrage est rendu impossible.

Toutes les parties terreuses et autres impuretés qui salissent la laine sont enlevées par ce premier lavage; la laine égouttée est lavée à nouveau dans un bain composé comme il suit:

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 1.000 | litres. |
| Liquide préparé | 15 | — |

Composition de ce liquide:

| | | |
|---|---|---|
| Ammoniaque liquide (en volume). | 66 | parties. |
| Essence minérale (en volume) | 33 | — |

On brasse fortement le mélange avant de le verser dans la cuve.

Il est bien entendu que toute autre essence ou hydrocarbure pourrait produire le même résultat mais l'essence minérale est préférable comme étant d'un travail plus régulier.

Le mélange doit être fortement brassé avant d'y plonger la laine, et celle-ci est lavée à la fourche ou à la machine, comme d'habitude; on obtient ainsi un désuintage parfait en quelques minutes et un premier degré de blancheur que jusqu'à ce moment on n'a pu avoir; elle a de plus pris une grande douceur.

Pour avoir le blanc éclatant, la laine est traitée comme le coton, si ce n'est que les bains d'hypochlorite sont supprimés; un seul passage suffit pour obtenir le blanc de neige.

La décoloration des éponges s'obtient à l'aide des bains oxydants et des bains de sulfite; seulement, dans le montage de celui-ci, l'acide sulfurique et autres sont remplacés par un acide végétal, de préférence l'ocide oxalique.

Le même système s'applique à toute décoloration de lainage, flanelle, etc., ayant déjà servi; on obtient même, par ce moyen, en une seule opération, des flanelles qui, ayant été portées et étant devenues jaunes par l'usage, reprennent l'aspect du neuf.

Les points nouveaux qui distinguent ce système sont:

1° La création et l'emploi de deux nouveaux sels oxydants non encore définis et composés d'un mélange de permanganate de potasse ou de soude, de chromate acide de potasse et de sulfite de soude dans les proportions suivantes :

Premier sel:

| | | |
|---|---|---|
| Permanganate de potasse ou de soude... | 670 | grammes. |
| Chromate acide de potasse.............. | 330 | — |

Deuxième sel:

| | | |
|---|---|---|
| Permanganate de potasse ou de soude... | 450 | grammes. |
| Chromate acide de potasse.............. | 160 | — |
| Sulfite de soude........................ | 390 | — |

La dissolution étant faite, on amène à concentration pour faire cristalliser ou évaporer complétement la matière. Ces sels très-stables cristallisent facilement et résistent complétement à l'évaporation.

L'oxydation produite par eux est très-forte et surtout très-régulière; on peut employer les bains au moment du mélange, mais en tenant compte de la quantité d'eau employée pour la dissolution;

2° L'emploi d'un bain dégageant de l'acide sulfureux à l'état naissant, ce bain étant toujours alcalin, employant les sulfites, hyposulfites, bisulfites de soude ou de potasse, d'ammoniaque ou de chaux suivant les cas, et permettant le dégagement à l'état naissant et d'une façon régulière.

L'acidulation se fait dans ces bains non-seulement à l'aide de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, mais suivant la finesse de l'étoffe ou de la substance à blanchir, avec les acides végétaux, tels que l'acide oxalique, tartrique, etc.

Ce bain nouveau, quoique ayant une action très-énergique, n'attaque pas les fibres, soit animales, soit végétales.

Il en est de même pour le bain d'hypochlorite, ou de soude de potasse.

On peut employer aussi, suivant les circonstances, le gaz acide sulfureux, dont on se sert plus particulièrement pour la décoloration de la paille tressée, soit brute soit ouvrée;

3° L'idée d'ensimer la laine en suint avant tout travail, ayant pour but d'éviter le feutrage, le gonflement et le déchirement de la fibre dans une première opération et d'obtenir une laine très-souple et blanchie après ce premier travail.

Le blanchiment parfait des éponges, qui permet de faire des éponges de toilette, de fantaisie, soit en les laissant blanc de neige, soit en les teignant en toute couleur avec les couleurs d'aniline, safranum, etc.

---

# ÉTUDE SUR L'HUILE DE PIEDS DE MOUTON

**Fabriquée dans les ateliers d'échaudage des pieds de mouton, à la nouvelle triperie des abattoirs généraux de la Villette, de Grenelle et de Villejuif.**

Par M. Th. Chateau.

Il y a peu d'années encore, on comprenait dans le commerce, sous le nom générique d'*huile de pieds de bœuf*, toutes les huiles d'abatis de mammifères (bœufs, vaches, moutons, chevaux, etc.). On confondait ainsi sous une dénomination vicieuse les huiles animales provenant de la cuisson des pieds de bœuf et de vache, des pieds de mouton et

des diverses issues du cheval (1), huiles différentes par leur nature, leurs caractères et leurs qualités.

Au grand préjudice des nombreuses industries qui sont amenées, pour le graissage de leurs machines et appareils de toute nature, à préférer les huiles animales aux huiles végétales, cette confusion dure encore, et s'aggrave par la vente de mélanges presque toujours de nature frauduleuse, soit de ces huiles entre elles, soit surtout du mélange de ces huiles animales avec les huiles végétales, quand l'effronterie ne va pas jusqu'à la vente, sous le nom d'huiles de pieds de bœuf ou de mouton, de mélanges huileux ne contenant même pas d'huile animale.

Dans un travail spécial (2), j'ai eu à examiner des échantillons d'huiles animales préparées sous mes yeux avec les pieds de bœuf, de mouton et avec les diverses issues du cheval, et j'ai indiqué les caractères physiques et chimiques qui permettent de les différencier avec certitude.

J'ai joint à cette époque l'examen d'une huile de pieds de bœuf, de provenance certifiée de Buenos-Ayres, qui présentait les mêmes caractères que l'huile de pieds de bœuf pure de Paris. — Il en est de même d'une huile similaire, certifiée de Rio-Grande du Sud (Brésil), que j'ai eu récemment à examiner.

Mais, parmi toutes ces huiles animales, celle qui provient de l'échaudage et de la mi-cuisson des pieds de mouton, j'entends celle bien et honnêtement fabriquée, est sans contredit la meilleure par l'ensemble de ses qualités lubrifiantes; aussi, pure et dûment exempte de tout mélange, est-elle cotée le plus haut comme prix de vente.

Aucun ouvrage technique n'a, jusqu'à ce jour, donné la préparation détaillée de cette dernière huile, et cependant cette fabrication *spéciale* existe à Paris, montée sur une très-grande échelle, aux abattoirs de la Ville de Paris, dans un établissement important qui, affermé depuis de longues années à des particuliers, relève directemeut de l'Administration municipale.

J'ai saisi avec empressement l'occasion que M. Constant Artus, l'adjudicataire actuel, m'a offerte d'examiner dans tous ses détails cette fabrication spéciale d'*huile de pieds de mouton*, et le remercie vivement des renseignements précis qu'il a bien voulu me communiquer sur cette intéressante industrie.

La nouvelle triperie des abattoirs généraux de la Villette est située entre la sixième rue, l'avenue des Coches et la rue parallèle.

Dans cet établissement, des plus curieux à visiter, se traitent journellement les pieds de *tous les moutons* tués *chaque jour* aux abattoirs de la Villette, de Grenelle et Villejuif, soit environ 1 million $^{1}/_{2}$ de moutons, représentant six millions de pieds par an (3).

On y traite également les panses desdits moutons:

1° Pour en extraire le fumier, c'est-à-dire la nourriture végétale à moitié digérée qu'elles renferment, et transformer ultérieurement ce fumier en engrais;

2° Pour opérer la *fonte* des caillettes et en recueillir la matière grasse;

3° Pour retirer la *pepsine brute* par le grattage desdites caillettes.

Le crevage et le lavage des panses s'effectuent dans des ateliers spéciaux, appelés *coches*, qui sont indépendants de ceux où se traitent les pieds de mouton.

Les panses, une fois lavées et séparées des caillettes, sont surtout vendues pour la nourriture des chiens; elles sont employées aussi par quelques industries, particulièrement par celles qui fabriquent les blagues à tabac et autres articles du même genre.

Précédemment à 1877, c'est-à-dire avant que M. Constant Artus fût devenu adjudicataire,

---

(1) L'huile de cheval provient de la cuisson, non-seulement des pieds, mais de toutes les autres parties de l'animal non livrées à l'alimentation par les boucheries hippophagiques.

(2) *Guide pratique des corps gras industriels*, 2e édition. — Paris, chez Eug. Lacroix.

(3) Cet établissement ne traite absolument que des *pieds de mouton*. Les pieds des autres animaux, bœufs, vaches et taureaux, tués à l'abattoir de la Villette, sont traités hors l'abattoir; et des renseignements pris à l'octroi, il résulte l'affirmation qu'il n'entre du dehors aucune huile animale ou végétale.

le traitement des pieds et des panses de mouton se faisait par des procédés très-primitifs qui nécessitaient une main-dœuvre pénible, un chauffage à feu nu occasionnant une dépense considérable de combustible et des réparations continuelles. — En outre, la plupart des opérations, surtout celles afférentes aux panses, développaient des odeurs nauséabondes et insupportables, par suite de l'extrême lenteur des cuissons et de la difficulté des nettoyages du sol et des appareils.

Ces opérations, en ce qui concerne l'extraction de l'huile des pieds de mouton, s'effectuaient encore en 1876 dans l'espace restreint d'un des bâtiments octogonaux (celui de droite) qui se présentent de suite à la vue par la grande entrée de la rue de Flandre.

M. Constant Artus, devenu adjudicataire en mai 1876, profita de la translation des ateliers en question dans ceux de la nouvelle triperie pour réorganiser cette fabrication, et introduire dans les multiples opérations qu'elle comporte tous les perfectionnements nécessaires pour effectuer un travail automatique rapide, régulier, économique et salubre.

La fabrication, ou plutôt l'extraction de l'huile de pieds de mouton, comporte deux opérations : 1° la *reprise* ou *échaudage des pieds* ; 2° leur *cuisson*, ou mieux leur mi-cuisson.

1° L'opération dite *reprise des pieds de mouton* a pour but l'arrachement des bourres (parties laineuses des pieds) et des ergots qui adhèrent à ces pieds. — Elle consiste dans l'immersion de ces derniers, tels qu'ils sortent des « cours de travail » (où s'abattent et se dépècent les moutons), dans des cuves pleines d'eau chauffée à la vapeur de 75 à 80° centigrades, pendant 20 minutes environ. — Chaque *reprise* s'effectue sur 360 à 400 pieds, représentant 90 à 100 moutons.

La *reprise* des pieds de mouton se faisait autrefois dans des chaudières chauffées à feu nu, où les pieds étaient introduits, contenus dans un panier d'osier. Aujourd'hui, dans l'important établissement de MM. Constant Artus et Comp., cette opération se fait dans des chaudières chauffées à la vapeur, où l'eau chaude, l'eau froide et la vapeur sont mises, d'une façon intelligente et pratique, à la disposition immédiate de l'ouvrier, ce qui permet à celui-ci de régler convenablement la température du bain d'échaudage. Les paniers d'osier sont remplacés par des paniers en tôle perforée et galvanisée, à porte s'ouvrant automatiquement par le fond. L'enlèvement et le déchargement de ces paniers s'effectuent mécaniquement par le moyen de palans à chaînes.

Lorsque l'ouvrier constate que la bourre laineuse s'enlève bien, il retire le panier de la chaudière, le transporte au-dessus de wagonnets en tôle galvanisée, où il le vide et conduit ces derniers dans l'atelier, où les pieds sont grattés et les ergots enlevés, opération faite par des femmes ; celles-ci, par l'habitude, finissent par acquérir une rapidité d'exécution, et surtout une sûreté de main véritablement surprenantes, car il s'agit ici de n'enlever que la bourre, sans toucher à la chair constituant la partie mangeable des pieds de mouton.

Les pieds, ainsi grattés et désergotés, sont mis en bottes comprenant 18 pieds (représentant 4 moutons $^1/_2$), attachées par trois ficelles et soumises de suite à la cuisson.

2° La deuxième opération, dite « *cuisson des pieds*, » a pour objet de cuire à moitié les pieds pour les mettre dans l'état où ils doivent être livrés au commerce, et de profiter de cette mi-cuisson pour en extraire la majeure partie de la minime quantité d'huile qu'ils contiennent.

Comme pour la « *reprise* » des pieds de mouton, cette opération de la cuisson s'effectuait aux abattoirs, avant 1876, dans des cuves chauffées à feu nu comportant un travail long, pénible et dangereux ; les bottes étaient, une à une, pêchées avec un croc et jetées, trop cuites ou pas assez cuites, dans un bassin d'eau froide.

Aujourd'hui, dans la nouvelle triperie des abattoirs de la Villette, les diverses phases de ce travail sont devenues automatiques. Les bottes sont introduites dans des paniers en tôle galvanisée perforée, que des palans à chaînes amènent et font descendre dans des chaudières chauffées à la vapeur, comme celles de la « reprise des pieds. » — Chaque opération, comportant la cuisson de 100 à 125 bottes (suivant la grosseur des pieds, grosseur qui dépend de la provenance des moutons), s'effectue en trois heures environ.

— Ces 100 à 125 bottes, à 18 pieds la botte, correspondent à 1,800 ou 2,250 pieds, soit 450 à 562 moutons $^{1}/_{2}$.

Au fur et à mesure de la cuisson, l'huile monte à la surface de l'eau bouillante, est récoltée à l'aide de poêles en tôle galvanisée, et mise dans des réservoirs de repos en zinc placés dans une pièce chaude, maintenue en hiver à une température de 20 degrés environ.

Chaque cuisson de 100 à 125 bottes de 18 pieds de mouton donne lieu à une récolte excessivement variable et minime d'huile trouble (un à deux litres par cent moutons), suivant la provenance de ceux-ci. — Les moutons qui voyagent beaucoup avant d'arriver aux abattoirs, ceux d'Afrique, par exemple, donnent des traces d'huile, tout en ayant de gros et beaux pieds ; la fatigue produit chez ces animaux une espèce de combustion lente de la matière grasse, qui, chose curieuse! s'attaque d'abord à l'huile des pieds, et la fait disparaître.

Les bottes de pieds de mouton étant amenées à l'état de cuisson voulu, le panier qui les contient est retiré, transporté et descendu par des palans à chaînes dans des bassins en ciment où circule un courant continu d'eau froide.

Lorsque les bottes sont refroidies, on retire les deux ficelles des bouts pour ne laisser que celle du milieu. C'est en cet état que les pieds sont vendus à la consommation.

Les diverses opérations de l'échaudage et de la mi-cuisson des pieds de mouton, emploient journellement 60 femmes et 35 hommes.

L'installation intelligente que je viens de décrire, installation automatique, où les meilleures conditions de chauffage à la vapeur, de circulation d'eau chaude et froide, ont été mises en œuvre, et permettent l'accès large des moyens de lavage du sol et des appareils, par suite la salubrité des ateliers, est complétée par l'emploi de vagonnets en tôle galvanisée circulant sur des rails nombreux du systèmé Decauville.

Lorsque M. C. Artus aura appliqué les moyens actuellement à l'étude, devant permettre l'éclaircissement rapide de l'huile de pieds de mouton, et le prompt dépôt de la matière grasse blanche solide qui y est en suspension, et la rend opaline, comme on dit dans le métier, l'empêche d'être « niffle, » sa fabrication ne laissera plus rien à désirer.

M. Constant Artus ayant mis obligeamment à ma disposition divers échantillons d'huile de pieds de mouton provenant, tant d'opérations anciennes que récentes (une série de celles-ci faites sous mes yeux), j'ai pu examiner cette huile à ses divers états de limpidité au point de vue de ses caractères physiques et chimiques, la soumettre à l'action des réactifs indiqués dans mon ouvrage pour l'essai des matières grasses, et reconnaître qu'elle présente les mêmes réactions que celles que j'ai données de cette huile.

La pesanteur spécifique de l'huile de pieds de mouton est de 0,915 grammes au litre. Telle qu'elle est vendue et employée couramment, cette huile présente une teinte opaline grisâtre. — Éclaircie par le repos, la mise au froid et plusieurs filtrations, elle est d'un jaune très-pâle; j'en ai vu des échantillons qui étaient presque incolores et ressemblant à de l'huile de lard (*lard oil* des Américains).

Parallèlement à ce travail analytique, j'ai examiné de nombreux échantillons de très-belles huiles spécifiées de « *supérieures,* » de « *superfines,* » de « *spéciales,* » etc., et annoncées *toutes* comme étant, soit de l'huile de pieds de mouton *pure*, soit à base de cette huile animale. — J'ai constaté, pour les trois quarts, l'*absence* d'huile de pieds de mouton, et la présence, au contraire, d'huiles végétales, d'oléine de suif et d'huile de poisson raffinée. — Dans d'autres échantillons, j'ai reconnu les mélanges habituels d'huile de cheval avec des huiles d'œillette et d'olive.

# ÉPURATION ET RAFFINAGE DES CORPS GRAS

Par M. Octave Allaire,

Ingénieur civil et raffineur d'huiles.

Qu'ils soient de provenance végétale ou animale, les corps gras ont toujours la même composition chimique. Ils ne diffèrent les uns des autres que par quelques essences propres variant suivant l'espèce des végétaux ou des animaux d'où ils sont extraits.

Les corps gras sont toujours formés par la combinaison d'un ou plusieurs des trois acides, *oléique*, *margarique* et *stéarique*, avec une base constante, la *glycérine*, et ces divers produits, essentiellement neutres, se trouvent mélangés ou combinés dans les corps gras en proportions variables.

On ne saurait en conséquence établir aucune analogie ni aucun rapprochement entre les corps gras et ce que, par abus, on désigne sous le nom d'*huiles lourdes*; ces matières, qui ne doivent sans doute leur nom qu'à leur état plus ou moins sirupeux, sont des hydrocarbures et n'ont avec les huiles aucune analogie de composition, ni aucune propriété semblable.

Dans les graisses, suifs, etc., c'est l'acide stéarique, combiné à la glycérine, ou, autrement dit, la *stéarine*, qui prédomine, et c'est avec ces matières que l'on fabrique actuellement les bougies stéariques.

Dans d'autres corps gras, au contraire, c'est la margarine et l'oléine qui sont en plus forte proportion; c'est à peine même si l'on trouve des traces de stéarine; généralement fluides à la température ordinaire de nos climats, ces corps gras portent le nom d'*huiles* et sont précisément, à cause de leur état liquide, employés à certains usages spéciaux: tels que l'éclairage, le graissage, etc.

Notre but, en traçant ces lignes, est d'examiner le rôle que jouent dans l'industrie les divers corps gras et les propriétés qu'ils doivent avoir; nous signalerons dans les modes d'épuration employés les inconvénients auxquels il serait facile de remédier, et nous donnerons enfin un moyen simple de s'assurer si le corps gras dont on fait usage a bien réellement les qualités qu'on est en droit d'exiger.

Afin de simplifier ce qui va suivre, nous confondrons huiles et graisses sous la dénomination de corps gras, et nous admettrons qu'ils sont tous formés d'oléine, afin de n'être pas obligé de rappeler à chaque fois qu'ils peuvent contenir aussi de la margarine et de la stéarine.

Les corps gras sont donc, ou devraient être, de l'oléine sensiblement pure, c'est-à-dire un corps chimiquement neutre, mêlé à une certaine proportion d'autres corps gras également neutres, qui varient suivant l'espèce.

Mais s'il est vrai, théoriquement, que tous les corps gras devraient être neutres, cette condition ne se trouve jamais réalisée dans la pratique.

Comme la voie suivie par les diverses industries pour arriver au progrès est toujours sensiblement la même, on nous permettra un rapprochement destiné à mieux faire comprendre ce qui va suivre par un exemple pris dans le passé d'une de nos industries les plus florissantes,

Il y a quelques années, avant l'introduction de la chaux dans le travail des sucreries, les sucres de canne et sucres de betteraves contenaient des proportions fort notables de glucose, plus une grande quantité de matières salines; on consommait alors le sucre sous forme de cassonade, et le sucre raffiné n'existait que pour les usages pharmaceutiques ou autres, mais dans tous les cas extrêmement restreints.

Aujourd'hui la fabrication ou plutôt le raffinage des huiles se trouve dans une situation

analogue à celle où se trouvait l'industrie sucrière, il n'y a pas encore un siècle. On se sert des corps gras à l'état brut, on ne connaît que cette sorte, et bien mal avisé serait celui qui voudrait proposer de ne plus consommer que des corps gras raffinés. Il a fallu bien des années pour faire comprendre à la majorité des consommateurs qu'un kilo de cassonade sucrait bien moins qu'un kilo de sucre raffiné, et qu'il pouvait y avoir une différence de 20, 25 pour 100 et plus entre les pouvoirs et la qualité des deux corps. On rencontre encore aujourd'hui des personnes qui soutiennent que la cassonade, et même la mélasse, sucraient bien davantage.

Nous nous adressons donc plus spécialement à ceux qui sont convaincus que l'avenir est dans le progrès plutôt que dans l'imitation servile du passé.

Aujourd'hui les corps gras raffinés n'existent pas dans l'industrie, et ce n'est pas, certes, que le besoin de produits meilleurs ne se soit fait sentir. Bien des industriels se plaignent de la mauvaise qualité des produits qui leur sont livrés.

L'horlogerie seule, croyons-nous fait usage de corps gras raffinés, et encore par quels procédés les produits sont-ils obtenus? Et à quels prix sont-ils livrés à la consommation!

Mais revenons à notre sujet. Nous avons dit que tous les corps gras sans exception, quelle que soit leur provenance, contiennent, outre les produits désignés plus haut sous le nom d'*oléines*, des acides libres en proportions très-variables.

Quelques huiles ne contiennent exceptionnellement que 5 à 6 pour 100 d'acides libres, mais cette proportion, dans la majeure partie des cas, est de 20 à 25 pour 100, et on a vu des exemples de corps gras contenant jusqu'à 80 pour 100 d'acides non combinés.

On conçoit que, si pour l'épuration des corps gras on n'a recours qu'à des procédés physiques, tels que : repos, décantation, filtration, battage avec de l'eau, ou traitement par la vapeur, on peut obtenir, avec du soin, des produits limpides; mais on ne saurait obtenir des produits purs, c'est-à-dire exempts d'acides, puisqu'on n'a rien fait pour les éliminer.

Un des procédés les plus répandus pour purifier les corps gras consiste à les battre avec une proportion de 1 à 2 pour 100 d'acide sulfurique; il faut avouer que, parmi les procédés chimiques, on ne pouvait faire un choix plus malheureux et que jamais contre-sens industriel plus fort n'a été commis. Encore aujourd'hui, à l'exception des huiles comestibles, que l'on se contente de retirer à froid et de laisser reposer, la majeure partie des huiles de commerce sont traitées de la sorte.

Or, examinons quel peut être l'effet d'un pareil traitement sur les corps gras.

Si l'acide a été employé en proportions convenables, la quantité d'acides gras libres que contenait cette huile restera la même après et avant le traitement, puisqu'on n'aura rien fait pour éliminer ces acides en les combinant chimiquement.

Mais si on a employé une dose d'acide trop forte, et c'est le cas général, on décompose une proportion notable d'huile, et on peut être assuré que la proportion d'acides libres est accrue.

Quant au reste du traitement, il consiste à laisser reposer et filtrer. On obtient ainsi des huiles belles d'aspect, limpides, mais plus impures qu'à l'état brut, ce que nous avons vérifié maintes fois.

Dans la plupart des cas, ces produits ne méritent plus même le nom d'huiles, et la dénomination d'acide oléique leur conviendrait tout aussi bien. Malheureusement, pour les huiles, la limpidité, et pour les graines, la blancheur, seuls caractères auxquels on ait jusqu'ici attaché de la valeur, ne sont point des indices suffisants de la pureté des produits.

Un autre moyen de reconnaître cette pureté est donc absolument nécessaire ; nous l'indiquerons plus loin.

Nous allons examiner maintenant à quels usages on destine ces huiles épurées, car c'est ainsi qu'on appelle les produits résultant de l'opération barbare que nous venons de décrire.

Afin de ne pas nous étendre trop longuement, nous n'envisagerons aujourd'hui les

questions qu'au point de vue des huiles d'éclairage et de graissage, réservant pour un autre moment celle des huiles à manger.

Si nous nous plaçons au point de vue de l'éclairage, nous n'hésiterons pas à déclarer que toutes les huiles vendues sous le nom d'huiles lampantes, d'huiles carcel, ou simplement d'huiles à brûler, contiennent, en dehors des sophistications et des mélanges, avec des huiles inférieures et de rebut, une proportion de 10 à 15 pour 100 de matières étrangères qui ne sont pas de l'huile, dont les propriétés sont essentiellement différentes et dont la valeur réelle n'est pas la moitié de celle de l'huile qu'on achète. Afin qu'on ne se méprenne pas sur le sens de nos paroles, hâtons-nous d'ajouter que les impuretés, ou matières étrangères, sont dans l'huile, non pas parce qu'on les y a introduites, mais simplement parce qu'on ne les a pas enlevées.

*Raffiner une huile, c'est précisément la débarrasser de ces matières qui la souillent.*

Une huile raffinée acquiert, précisément à cause de sa pureté, la propriété de brûler avec une flamme blanche, beaucoup plus éclairante, et de ne pas fumer; la mèche, avec une huile raffinée, se carbonise très-peu et la lampe ne s'encrasse jamais, tandis qu'avec les huiles dites épurées que l'on est habitué à brûler, on a une flamme rouge, une mèche qui se carbonise très-vite, une flamme fumeuse qui laisse dans la pièce une odeur désagréable, et, enfin, une lampe qui nécessite au moins tous les ans une réparation et un nettoyage coûteux,

Il n'est pas suffisant d'indiquer les différences qui caractérisent l'huile raffinée et l'huile que l'on appelle épurée, car il est trop tard pour reconnaître la mauvaise qualité du produit lorsqu'il est consommé.

*Pour reconnaître si une huile est pure, il suffit de prendre gros comme une noix de carbonate de soude (cristaux), de le faire fondre dans un même volume d'eau et d'agiter dans un flacon avec l'huile à essayer.*

Si l'huile se trouble en retournant quatre à cinq fois le flacon et donne par le repos un dépôt solide, volumineux, c'est qu'elle était mal épurée; on doit rejeter complétement son emploi. De même, toute huile qui donne, avec le métal de la lampe, une couche de vert-de-gris, est une huile mal épurée, et on doit également la rejeter.

Pour résumer la question des huiles d'éclairage, il nous suffira d'ajouter que, tout en donnant une lumière beaucoup plus vive et plus belle, l'huile raffinée produit, comme quantité consommée, une économie de plus de 20 pour 100.

Si maintenant nous examinons la question au point de vue des huiles de graissage, nous pouvons déjà, par ce qui précède, prévoir ce qui va se passer.

Nous avons dit que toutes les huiles du commerce, même celles vendues 4 et 5 francs le kilo, contenaient une proportion notable d'acides libres, et nous espérons que tous nos lecteurs, usant du moyen si simple que nous venons d'indiquer, voudront bien vérifier que toutes les huiles contiennent une proportion d'impuretés *sans exceptions* ou d'acides libres très-notable.

Ces acides, dont les propriétés sont énergiques, vont se porter sur les pièces et organes de nos machines, et à l'usure due au simple frottement va s'ajouter une action chimique, favorisée d'ailleurs par l'action mécanique. Les coussinets, glissières, pistons et autres vont s'user avec une rapidité d'autant plus grande que la quantité d'acides libres que contiendra l'huile employée sera plus considérable; car, tant qu'il restera des acides dans l'huile, ils se neutraliseront aux dépens du métal de la machine, et naturellement, du métal le plus tendre, de celui qui est là ponr s'user. Or, la valeur de ce métal, qui est du cuivre, est à peu près deux ou trois fois la valeur de l'huile.

On voit qu'en vendant comme de l'huile 10 ou 15 pour 100 d'acide oléique, qui a une valeur très-faible, on cause à l'industriel un préjudice énorme, car, non-seulement on lui vend très-cher un produit de peu de valeur, mais encore on introduit chez lui un agent essentiellement destructeur des organes de sa machine. Malheureusement, peu d'industriels sont à même de pouvoir se rendre un compte exact de ce qui a amené l'usure plus ou moins rapide d'un coussinet ou de tel autre organe. Il trouve bien, à la fin de

l'année, que ses frais généraux pour l'entretien sont bien élevés; mais il ne se rend pas compte que s'il eût employé une huile exempte d'acides, les frais eussent pu être considérablement diminués. Et cependant, il n'est pas de machine qui, comme entretien, réparations, temps perdu à faire les nettoyages, ne coûte pas plusieurs fois ce qu'elle a dépensé en huile de graissage. Si nous nous permettons cette critique, c'est que nous n'avons pas encore rencontré d'industriel ne se plaignant pas de la mauvaise qualité des huiles qu'on lui vend. Il suffit de rapprocher ces plaintes du fait que j'ai signalé que pas une huile de commerce n'était exempte d'acides pour être certain que le mal est indiqué et connu.

Je ne ferai qu'un rapprochement qui vient encore à l'appui de ce que j'avance. Les huiles reconnues les meilleures, les plus appréciées et surpayées, sont les huiles de pied de mouton des abattoirs; ce sont les huiles qui contiennent le moins d'acides libres; la proportion excède rarement 4 à 5 pour 100.

Pas un industriel ne consentira donc, à l'avenir, à se servir d'une huile donnant un précipité volumineux avec une dissolution de carbonate de soude, car il pourra être assuré que le produit proposé contient une proportion notable d'acides gras libres qui lui occasionnerait, au bout de l'année, une dépense d'entretien exagérée.

Sans vouloir nous étendre ici sur d'autres emplois des huiles, nous rappellerons que les acides gras sont des acides très-énergiques qui intervertissent le sucre avec une grande facilité, et qu'employer, pour abattre les mousses du sucre, des produits non raffinés, c'est-à-dire contenant des acides libres, c'est décréter la destruction d'une quantité notable de sucre.

Nous indiquerons une autre fois un moyen très-simple de doser la quantité exacte d'acides libres que contient une huile; mais le moyen excessivement simple que nous avons indiqué plus haut suffira, dans la plupart des cas, pour faire connaître si l'huile est plus ou moins bien épurée, ou même si elle ne l'est pas du tout.

Nous terminerons pour aujourd'hui cet exposé par cette simple considération qui donne à réfléchir:

Quand on veut faire du savon, on détruit une huile afin de mettre en liberté ses acides et de les combiner à la soude et à la potasse, alors que l'on aurait un moyen si simple d'utiliser les acides gras libres que contiennent toutes les huiles.

On obtiendrait ainsi une huile qui aurait une plus-value, puisqu'on l'aurait améliorée en la débarassant des matières nuisibles qui la souillent. Quant aux savons, n'étant plus que le déchet de l'épuration ou du raffinage des huiles, leur prix serait infiniment moins élevé.

Si aux 15 pour 100 en moyenne d'acides gras libres que contiennent les huiles de toutes natures, on ajoute les acides oléiques provenant des stéarineries, on aura de quoi fabriquer plus de savon qu'il n'en est consommé, sans qu'il soit nécessaire de détruire un produit souvent de grande valeur et qui trouverait un placement bien plus avantageux et plus rationnel

Là est l'avenir de l'industrie des corps gras, car ce n'est qu'en procédant comme je l'indique que cette industrie reposera sur des bases veritablement écononiques.

(*Revue industrielle.*)

---

## Moyen d'enlever le fusel-oil (essence de pomme de terre) et de clarifier les liqueurs.

On peut débarrasser complétement les liqueurs nouvelles du fusel-oil (alcool amylique) et les clarifier en même temps d'une manière parfaite, en ajoutant par 17 pintes ($9^{\text{litres}}.655$) une poudre consistant en 1 once ($28^{\text{gr}}.34$ d'amidon pur, 5 onces d'albumine d'œuf préparée (en poudre fine) et $^1/_2$ once de sucre de lait.

---

## Influence de certaines plantes sur les produits de la laiterie.

Le Muséum agricole de Berlin a récemment exposé à un Concours de laiterie une collection de plantes qui peuvent exercer une influence sur les produits du lait. Le catalogue donne la liste suivante :

1° PLANTES QUI COAGULENT LE LAIT : le jus laiteux du fruit de l'*Aspidosperma Quebracho*, Lor., employé dans la République-Argentine ; le jus laiteux du fruit vert du *Clarica Papaya*, L., le Papayer ; *Cirsium arvense*, circe des champs ; *Oxalis acetosella*, oseille ; *Cynara Carduncultus*, cardon ; *Ficus Carica*, figuier commun ; *Piper nigrum*, poivre noir ; *Quercus infecoria*, Oliv., chêne à galles ; *Rumex Patientia*, L., patience des jardins.

2° PLANTES QUI EMPÊCHENT LA COAGULATION DU LAIT : *Cochlearia Armoracia*, L., cochléaria de Bretagne ; *Pinguicula vulgaris*, L., grassette commune ; *Sanicula Europœa*, L., sanicle d'Europe.

3° PLANTES EMPLOYÉES POUR COLORER LE BEURRE ET LE FROMAGE : *Bixa orellana*, L., rocou ; *Calendula officinalis*, souci des jardins ; *Carthamus tinctorius*, safran bâtard ; *Crocus sativus*, safran cultivé ; *Curcuma longa*, curcuma long ; *Crozophora tinctoria*, Ad. Jus., tournesol ; *Dancus Carota*, carotte ; *Morus tinctoria*, L., Fustet ; *Galium verum*, gaillet ou caille-lait.

4° PLANTES EMPLOYÉES POUR DONNER DU BOUQUET AU FROMAGE : *Melilotus cœrulea*, melilot bleu ; *Penicilium glaucum*, penicillium bleu.

5° PLANTES EMPLOYÉES POUR EMPÊCHER LE BEURRE DE RANCIR : *Rumex abyssinicus*, Hochst ; rumex d'Abyssinie.

6° PLANTES QUI, LORSQU'ELLES SONT CONSOMMÉES PAR LES VACHES, DONNENT AU LAIT UNE COULEUR PARTICULIÈRE. — (*a*). Rouge pâle : *Galium verum*, gaillet ou caille-lait ; *Rubia tinctorium*, garance ; certaines espèces de glaïeul, de scirpe, d'équisetum, de renoncule, et les jeunes pousses de pin, etc., produisent, dit-on, le même effet. (*b*). Jaune pâle : *Daucus carota*, carotte ; *Rheum palmatum*, rhubarbe. (*c*). Bleue : *Anchura officinalis* et *A. tinctoria*, buglosse orcanette ; *Butomus umbellatus*, hottonie, plumeau d'eau ; *Mélampyrum arvense*, mélampyre des champs, rougerolle, blé des vaches ; *Mercurialis perennis*, mercuriale vivace ; *Polygonum aviculare*, trainane, piepou ; *Polygonum fagopyrum*, sarrasin, blé noir ; *Rhinanthus major*, rhinanthe velu.

7° PLANTES QUI DONNENT AU LAIT UN GOUT PARTICULIER, SOUVENT ACRE : *Allium ursinum*, ail des ours ; *Artemisia Absinthium*, absinthe armoise, alaine ; *Brassica Napa*, navette d'été, rave ; *Brassica Rapus*, colza, navet ; *Euphorbia Cyparyssius*, euphorbe cypres, tithymale ; *Gratiola officinalis*, gratiole officinale, faux séné, herbe au pauvre homme ; *Helleborus niger*, hellébore noir ; *Makicaria Chamomilla*, matricaire camomille ; *Zea Mays*, maïs.

---

## Sur la séparation directe du manganèse et du fer.

Par MM. F. BEILSTEIN et L. JAWEIN (1).

Pour doser le manganèse dans l'acier, la fonte, etc., on était forcé jusqu'à présent de séparer d'abord le fer et de ralentir ainsi d'une façon très-désagréable les opérations analytiques. Pour éviter de précipiter d'abord le fer, Classen (2) a proposé dernièrement de précipiter le manganèse, d'une solution acétique, à l'état d'oxalate. Nous nous sommes occupés longtemps du même sujet et nous avons trouvé deux méthodes de séparation, dont l'une se distingue par sa grande simplicité.

I. *Premier procédé.* — Il est fondé sur ce fait que *l'iode précipite à froid, sous forme d'oxyde brun, tout le manganèse d'une solution de cyanure double de potassium et de manganèse*, tandis que les solutions de ferrocyanure de potassium ne sont pas attaquées par l'iode.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, XII<sup></sup>e année, fasc. 13.

(2) Classen. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVIII, p. 175.

Pour séparer le manganèse du fer d'après cette méthode, on verse la solution des deux métaux dans une solution aqueuse, concentrée, de cyanure de potassium, cette dernière étant en excès. Au bout d'une demi-heure ou d'une heure entière, le précipité formé d'abord s'est presque complétement dissous et il ne reste qu'un faible trouble, pourvu que le cyanure de potassium n'ait pas été en trop petite quantité. Dans les nombreuses expériences que nous avons entreprises, nous ne sommes jamais parvenus à obtenir une solution parfaitement claire. Il restait toujours un faible précipité qui ne se dissolvait pas même par addition de grandes quantités de cyanure de potassium. (Nous employions pour nos dosages des solutions de perchlorure de fer sublimé et de sulfate de manganèse.) La partie non dissoute se comportait comme de l'hydrate de sesquioxyde de fer; elle était exempte de manganèse. On filtre, on dissout le résidu dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, on verse dans la solution un excès de cyanure de potassium et l'on ajoute la solution claire à la principale partie du fer et du manganèse. Toutes les manipulations indiquées doivent être opérées à froid, car on sait, d'après les expériences de Fittig et de Eaton (1), que la solution du cyanure double de manganèse et de potassium dépose un précipité à chaud. On porte maintenant de l'iode solide dans la solution des cyanures jusqu'à ce que la solution paraisse colorée en brun; enfin, on élimine au moyen de quelques gouttes d'alcali la petite quantité de l'iode libre. Pour s'assurer que le manganèse a été complétement précipité, on introduit de l'iode dans une petite partie du liquide décanté ou filtré, on chauffe très-légèrement, puis on ajoute de la lessive de potasse ou de soude. Le liquide doit rester parfaitement clair.

On filtre l'oxyde de manganèse précipité, on le dissout, après l'avoir lavé, dans l'acide chlorhydrique; on le précipite à l'ébullition (selon Finkener) par le sulfure d'ammonium et on le lave à l'état de sulfure de manganèse. Nous avons essayé, mais en vain, de titrer l'oxyde de manganèse précipité en le traitant par la solution d'iode. Dans deux essais faits chacun avec $0^{gr}.1090$ de manganèse (à l'état de sulfate), l'oxyde de manganèse précipité a été bouilli avec de l'acide chlorhydrique dans l'appareil de Bunsen, et le chlore mis en liberté a été reçu dans l'iodure de potassium. Nous avons employé des quantités de solution d'hyposulfite de sodium qui correspondaient, une fois, à 96 centimètres cubes, une autre fois à $53^{cc}.75$ de la solution d'iode normale, ou si, par le calcul, on rapporte à l'oxyde de manganèse, égales à 0.0910 de manganèse et 0.0623 de manganèse. Apparemment, l'iode précipite, du cyanure double de potassium et de manganèse, des oxydes de manganèse de composition variable.

*Chiffres à l'appui.* — 1° Nous nous sommes assurés d'abord que, d'après le procédé précédent, la précipitation même de petites quantités de manganèse est complète.

Employé : $0^{gr}.0823$ de $Mn^3O^4 = 0.0593$ de manganèse.

Trouvé : Sulfure de manganèse $= 0.0597$ de manganèse.

2° Employé : 0.1090 de manganèse (à l'état de chlorure de manganèse préparé par dissolution d'une quantité pesée de $Mn^3O^4$) et 0.1700 de fer (à l'état de chlorure de fer).

Obtenu : $0^{gr}.1738$ de sulfure de manganèse $= 0.1098$ de manganèse.

Le seul inconvénient du procédé précédent est la grande quantité de cyanure de potassium dont on a besoin pour dissoudre le précipité. La quantité d'iode nécessaire pour précipiter le manganèse en est aussi très-augmentée. Théoriquement, on n'a besoin que d'une quantité d'iode correspondant au sel de manganèse :

$$4KCy.MnCy^2 + 14I + 2H^2O = MnO^2 + 4HI + 4KI + 6CyI$$

Mais, en outre, il faut naturellement décomposer tout l'excès de cyanure de potassium. C'est pourquoi nous avons institué différents essais pour restreindre, autant que possible, la quantité d'iode, mais inutilement. Il faut proscrire les acides minéraux, parce que, sans cela, le manganèse n'est pas précipité par l'iode. Le cyanure de potassium libre a pu être décomposé par l'acide acétique et ensuite tout le manganèse être précipité par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 157.

l'iode. Mais des traces de fer se sont mélangées au précipité. Il en a été de même lorsque nous avons précipité les cyanures par l'eau de brome, au lieu de les précipiter par l'iode. Nous avons donc fini par nous en tenir à l'iode, d'autant plus que nous nous sommes assurés qu'on peut récupérer presque tout l'iode des précipités par simple addition d'acide nitrique brut. Dans un essai pour lequel nous avions employé 37 grammes d'iode, nous en avons récupéré 33 grammes.

Nous ferons observer enfin qu'avec une solution de sesquioxyde de fer et de cyanure de potassium, on obtient une solution claire bien plus rapidement que quand le fer est en solution à l'état d'oxydule.

II. *Deuxième procédé.* — Il est basé sur un fait que nous avons découvert : *les sels de manganèse, quand on les fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré et du chlorate de potassium, abandonnent tout leur manganèse à l'état de bioxyde.*

L'exécution de l'expérience est très-simple. On dissout le sel de manganèse et de fer dans l'acide nitrique ordinaire concentré (densité = 1.35) ; on chauffe jusqu'à l'ébullition, et, en continuant à faire bouillir, on introduit peu à peu du chlorate de potassium par petites parties. En peu de temps, tout le manganèse est précipité. Dans une petite partie du liquide filtré, il ne doit plus se produire de précipité par ébullition avec l'acide nitrique et addition de chlorate de potassium. Le précipité est mis en suspension dans l'eau, jeté sur le filtre et lavé à l'eau; il contient toujours du fer mélangé.

Dans aucune expérience, nous n'avons réussi à obtenir, même en présence de beaucoup d'acide nitrique concentré, un précipité exempt de fer. On peut dissoudre dans l'acide chlorhydrique le bioxyde de manganèse précipité, évaporer la solution, dissoudre le résidu dans l'acide nitrique concentré, puis faire bouillir encore une fois avec le chlorate de potassium. Il se précipite maintenant un bioxyde auquel ne sont mélangées que de très-faibles traces de fer. Ces mélanges sont sans importance quand on détermine le manganèse par titrage au moyen de la solution d'iode.

Nous avons fait des essais d'abord avec une solution de sulfate de manganèse pure. Nous employions chaque fois 5 centimètres cubes de solution contenant, d'après la moyenne de quatre essais, $0^{gr}.1058$ de manganèse ; pour déterminer la teneur en manganèse, nous avions précipité par l'acétate de sodium et l'eau de brome, et nous avions titré le bioxyde de manganèse par la solution d'hyposulfite de sodium. Nous avons employé, dans deux expériences, des quantités de solution d'hyposulfite de sodium qui correspondaient à $93^{cc}.8$ et à $96^{cc}.4$ d'une solution normale d'iode ($= 0^{gr}.005171$ d'iode dans 1 centimètre cube).

| | Employé. | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|
| Mn ............ | 0.1058 | 0.1047 | 0.1075 | (moyenne : 0.1061) |

Nous avons ensuite dosé le manganèse dans un acier.

Employé : $3^{gr}.0068$ d'acier.

La substance a été dissoute, de la manière connue, dans l'acide chlorhydrique, puis oxydée par l'acide nitrique ; nous avons séparé par filtration le graphite et l'alumine, puis nous avons divisé la solution en deux parties égales. Dans l'une des portions, nous avons précipité le fer deux fois par l'acétate de sodium, puis nous avons pesé le manganèse à l'état de sulfure. Dans l'autre portion, nous avons également précipité deux fois le manganèse par l'acide nitrique et le chlorate de potassium ; puis, après avoir éliminé par l'acétate de sodium la faible trace de fer qui se trouvait en solution, nous avons également précipité deux fois le manganèse par l'acide nitrique et le chlorate de potassium, et, après avoir éliminé par l'acétate de sodium la faible trace de manganèse dissous, nous avons dosé le manganèse également à l'état de sulfure.

| | Trouvé dans la séparation par | |
|---|---|---|
| | $Na.C^2H^3O^2$ | $HNO^3$ et $KClO^3$ |
| Manganèse ............... | 1.930 | 1.963 |

Le second procédé se recommande par sa grande simplicité et la brièveté du laps de temps pendant lequel on peut l'exécuter. La précipitation du manganèse est terminée en quelques minutes; le précipité est rapidement filtré et lavé. On a alors sous les yeux tout le manganèse et une petite quantité de fer. Nous avons purifié le précipité, c'est-à-dire que nous l'avons dissous dans l'acide chlorhydrique et que nous l'avons précipité à nouveau par l'acide nitrique et le chlorate de potassium. Mais il faut admettre que le titrage du premier précipité par ébullition avec l'acide chlorhydrique, réception du chlore dans l'iodure de potassium, etc., suffira pour conduire à des résultats concordants. En tout cas, la précipitation directe du manganèse présente de si grands avantages que nous recommandons aux analystes d'essayer notre procédé.

**Saint-Pétersbourg, Institut technologique.**

---

# PUBLICATIONS NOUVELLES

## Botanique cryptogamique (1).

M. le docteur Léon Marchand, en publiant ce livre, vient de combler une grande lacune de notre science contemporaine. Ce livre, qui contiendra 600 à 700 pages, ce que nous croyons sans peine en voyant l'*introduction* en prendre à elle seule 150, n'est, comme l'indique le sous-titre, que le programme du cours que M. Marchand professe depuis bientôt quatre ans à l'École de pharmacie.

L'auteur ne nous donne aujourd'hui que son premier fascicule, intitulé : *Introduction à l'étude des Cryptogames*; mais déjà on sent quelles sont les tendances de l'œuvre et l'on voit se dessiner le plan d'après lequel il sera exécuté. M. Marchand n'a point songé à faire l'histoire de 35 à 40,000 Cryptogames visibles qui nous entourent, sans compter le nombre effrayant de ces *microbes* qui font tant parler d'eux et qui sont accusés d'être la cause de toutes nos maladies, de celles des animaux et des plantes; il laisse ces études aux spécialistes et, pour l'instant, du moins, il ne cherche qu'à grouper leurs œuvres diverses et à en présenter un ensemble qui relie tous les travaux faits jusqu'à ce jour sur les Cryptogames diverses.

Dans cette introduction, M. Marchand nous donne d'abord la définition du mot *Cryptogame* et nous démontre que ces êtres ne sont point ce qu'on pourrait les croire au premier abord. Cryptogame signifie : plantes à noces cachées, et c'est à elles, pourtant, que les physiologistes s'adressent pour se renseigner sur les mystères de la reproduction; c'est grâce à elles qu'on a pu démontrer le fonctionnement des éléments générateurs et comprendre avec quelle simplicité se passent ces phénomènes si difficiles à démêler chez les êtres supérieurs, parce qu'ils se compliquent en même temps que la structure anatomique.

L'importance du groupe est très-considérable, et l'auteur nous les montre partout autour de nous, dans l'air, dans les eaux, dans le sol et, aussi, chez les êtres organisés.

Dans un autre chapitre, il cherche à limiter le groupe qui l'occupe; il démontre que tous les caractères absolus dont on se sert pour séparer les groupes sont illusoires; il n'y a point de limites vraies entre les êtres quand on veut les considérer dans leurs rapports réels.

Il établit successivement :

1° Que les limites qui séparent les Cryptogames des Phanérogames sont artificielles;

2° Que les limites qui séparent les Cryptogames des animaux sont arbitraires;

3° Que les limites qui séparent les Cryptogames des êtres inorganisés ne sont pas aussi réelles qu'on serait tenté de le croire.

---

(1) Chez Doin, éditeur, place de l'Odéon, 8.

Les progrès de la science ont, il faut le reconnaître, amené presque tous les naturalistes à admettre les deux premières propositions; quant à la troisième,..... notre génération n'est peut-être pas encore assez mûre pour l'accepter. Quoi qu'il en soit, elle est présentée avec une originalité qui suffirait à signaler ce premier fascicule à l'attention des physiologistes-philosophes.

Dans l'esprit de l'auteur, les trois règnes de la nature viendraient converger en un point commun, qu'il nomme *centre organique ou confluent des trois règnes*, et qui serait occupé par une matière qui a pour formule générale :

$$C^m H^n O^x Az^y + P \text{ ou } S$$

Cette matière serait la matière de vie d'Huxley, l'*Urschleim* d'Oken, le composé Vital de P. de Jouvencel; de provenance inorganique, sa forme organique première, sa première incarnation, serait ce *Bathybius* si discuté de nos jours.

Après avoir défini et classé, d'une façon neuve, les branches secondaires de la Botanique cryptogamique et avoir insisté sur certains points spéciaux, tels que l'influence des milieux sur les protoplasmes et sur l'importance des recherches paléontologiques, M. Marchand s'applique à faire l'histoire de la Botanique cryptogamique utilitaire. Il divise les applications en directes et en indirectes. 1° Il est des Cryptogames que le médecin et le pharmacien doivent connaître : ce sont celles qui sont employées comme médicaments et celles qui, par contre, altèrent et détruisent les médicaments qu'il prépare.

2° Les applications indirectes comprennent également des Cryptogames utiles et des Cryptogames nuisibles. — Il y a des Cryptogames utiles. Par exemple, celles qui sont employées comme aliments, comme ferments de nos boissons excitantes; celles qui assainissent l'air ou les eaux; celles qu'on utilise dans l'industrie. — Il y a des Cryptogames nuisibles. Ce sont celles qui sont des causes de maladies : poisons ou miasmes; celles qui détruisent nos vins, nos cidres, nos bières, etc.; celles qui altèrent les eaux; celles qui vicient l'atmosphère; celles qui détruisent nos récoltes, etc.

Ce chapitre, très-intéressant, prouve surabondamment l'urgence de la création de la chaire de Cryptogamie à l'École de pharmacie; quiconque le lira en restera convaincu comme nous-même. Cette science, vraiment fondée par M. Marchand, intéresse au plus haut point la pharmacie, l'hygiène, la pathologie et les arts industriels, etc.....

Nous sommes fiers que ce soit en France que le premier cours de Cryptogamie ait été professé; mais nous le serions bien plus si nos gouvernants, moins préoccupés de leur intérêt personnel et plus attentifs aux intérêts généraux, ne se fussent pas laissé enlever par l'Amérique l'honneur de créer la première chaire.

Mais revenons à notre livre. L'éditeur, M. Doin, a parfaitement compris l'intérêt qu'inspirerait cette publication; aussi a-t-il donné tous ses soins à l'exécution. M. Faguet, auquel on doit les dessins, s'est surpassé, surtout dans la composition du frontispice, où, sur les indications de l'auteur et d'après les planches de l'ouvrage de M. Grand-Eury, il a ressuscité un paysage des forêts de Saint-Étienne au moment de la période houillère.

Ce premier fascicule nous fait désirer l'apparition du second, qui traitera des protorganisés végétaux, c'est-à-dire *des Ferments*, sujet plein d'actualité, mais d'une exécution délicate et difficile, qui permettra, sans doute, à l'auteur de se lancer dans de nouvelles considérations philosophiques, suite de celles qui donnent tant d'attrait à son premier fascicule.

---

LIBRAIRIE DE FIRMIN-DIDOT, 56, RUE JACOB

**Histoire des coléoptères de France**; par le docteur Seriziat, précédé d'une Introduction à l'étude de l'entomologie, par M. Ch. Naudin, membre de l'Institut. Ouvrage adopté par le Conseil de l'Université. — 1 volume in-12 de 376 pages, enrichi de 240 figures dans le texte.

---

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie, 79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

**Le Monde animal,** par Mme Stanislas Meunier. — 1 vol. in-8°, de la *Bibliothèque des écoles et des familles*. Dans ce livre, très-richement illustré, la femme du savant géologue s'est proposé de décrire les merveilles de la zoologie sous un jour tout nouveau. Pressé par le temps, nous ne pouvons consacrer aujourd'hui à ce volume toute la place qu'il mérite et nous remettons à plus tard quelques citations qui seront lues avec plaisir par nos lecteurs.

## LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

**Seconde liste.**

Badin, chimiste, industriel à Lyon.
Besson (docteur Eug.), professeur à Sainte-Barbe.
Bibliothèque (la) de l'École centrale.
Bobierre, professeur et directeur de l'École des sciences, à Nantes.
Boillot, rédacteur des sciences au *Moniteur universel*.
Bouis, professeur à l'École de pharmacie, etc.
Cahours, de l'Institut, professeur à l'École centrale, etc.
Craverie, professeur à Bra (Italie).
Dalican, chimiste-expert des chambres syndicales.
Delalande, chimiste.
Desormeaux, ancien chirurgien des hôpitaux.
Grawitz, chimiste industriel.
Jouglet (A.), ingénieur civil, au château de Pontivert (Aisne).
Knecht (docteur W.), chimiste à La Plaine (Suisse).
Kœchlin (H.), chimiste à Loerrach (Grand duché de Bade).
Leblanc, professeur à l'École centrale.
Lefort (Jules), membre de l'Académie de médecine.
Masson (G.), trésorier de l'Association française.
Maurel (A.), pharmacien à Arles-sur-Rhône.
Mendeleeff (D.), professeur de chimie à Saint-Péterbourg.
Noelting, professeur de chimie à l'École industrielle de Mulhouse.
Orfila (docteur), secrétaire de l'Association des médecins de la Seine.
Peligot, de l'Institut, président de la Commission des monnaies.
Perrussel, chimiste à La Plaine (Suisse).
Poirrier, fabricant de matières tinctoriales, à Saint-Denis.
Reverdin, chimiste à La Plaine (Suisse),
Riche, professeur à l'École de pharmacie, etc.
Schæffer (G.), chimiste de la maison Schæffer, Lalanne et Comp., au château de Pfafstadt.
Solignac, directeur de l'École centrale.
Vée, pharmacien droguiste.
Verdoux (H.), représentant de la maison Péchiney, à Toulouse.
Vernon, chimiste à La Plaine (Suisse).
Vidal (G.), pharmacien de 1re classe, inspecteur des pharmacies, à Arles-sur-Rhône.
Vivien, professeur pour l'industrie sucrière, à Saint-Quentin.

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

8711 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

464e Livraison. AOUT Année 1880


## SOMMAIRE

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 14 juin** (suite). — Contribution à l'histoire des ferments solubles; par M. Wurtz. — L'auteur communique quelques résultats des expériences entreprises par lui sur la *papaïne.*

« Nous avons fait connaître, dit-il, M. le docteur Bouchut et moi, que le suc laiteux de *carica papaya* subit, après son émission, une sorte de coagulation, se séparant en un liquide aqueux et en pulpe blanche dont le volume peut égaler et même dépasser celui du suc aqueux. Le liquide, precipité par l'alcool, fournit le ferment que nous avons nommé *papaine;* la pulpe peut en fournir elle-même, car, par une longue digestion avec l'eau elle se dissout, probablement en s'hydratant, et la solution concentrée et précipitée par l'alcool fournit un ferment digestif.

Rappelons ici que le ferment gastrique paraît être contenu sous forme insoluble dans les glandes pepsinifères, car celles-ci ne le cèdent pas à l'eau pure.

Les analyses montrent que le ferment soluble du *carica papaya*, tel qu'on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool la solution aqueuse qui le renferme, ne présente pas une composition constante.

L'alcool précipite du suc de papaya frais ou digéré avec de l'eau un principe de composition variable, ce qui ne paraît point surprenant, le ferment pouvant être mêlé avec d'autres principes amorphes, notamment avec des matières albuminoïdes modifiées par son action, c'est-à-dire des peptones. Ces dernières étant plus dialysables que le ferment lui-même, on pouvait espérer que ce dernier se concentrerait sur le dialyseur. L'expérience a prouvé, en effet, que le liquide qui reste sur le dialyseur fournit un ferment plus riche en carbone et ne renfermant plus que de 1 à 3 ou 4 pour 100 de cendres.

Le produit ainsi purifié se rapproche par sa composition des matières albuminoïdes elles-mêmes, et cette analogie est fortifiée par ce fait que la papaïne renferme une forte proportion de soufre.

Par son action sur les matières albuminoïdes, la papaïne se rapproche du ferment pancréatique nommé *trypsine*, par M. Kühne, qui en a fait une étude très-attentive. A la différence de la pepsine, la trypsine paraît se rapprocher des matières albuminoïdes; son action sur ces dernières semble être plus énergique que celle de la papaïne. Celle-ci dissout rapidement de grandes quantités de fibrine, même en liqueur neutre; mais, pour que la liqueur ne précipite plus par l'acide nitrique, il faut faire intervenir une quantité relativement assez forte de papaïne, par exemple $0^{gr}.3$ pour 10 grammes de fibrine humide, et prolonger la digestion à 50 degrés pendant deux fois vingt-quatre heures. Dans ce cas, il ne reste qu'un résidu insignifiant de dyspeptone très-riche en matières minérales, et la solution filtrée ne forme avec l'acide nitrique qu'un trouble insignifiant, qui peut être dû à la présence de l'excès de ferment. Au reste, dans toutes ces digestions, indépendamment des corps précipitables par l'acide nitrique et par l'alcool, il se forme une certaine quantité de peptones plus hydratées, qui sont solubles dans l'alcool ordinaire, surtout à chaud.

La rapidité avec laquelle les solutions de papaïne se remplissent de microbes a engagé M. Wurtz à rechercher si ces derniers n'interviennent pas dans la liquéfaction rapide de la fibrine par ce ferment. Il n'en est rien. La dissolution de la fibrine par la papaïne a lieu en présence de l'acide prussique, de l'acide borique, de l'acide phénique même, c'est-à-dire dans des conditions qui excluent la formation des microbes.

En terminant, j'ajoute, dit M. Wurtz, que j'ai retiré du suc de *carica papaya* une matière grasse saponifiable et un principe azoté cristallisable en mamelons blancs et qui reste en dissolution dans la liqueur d'où la papaïne brute a été précipitée. J'y reviendrai prochainement. »

— Histoire géologique du canal de la Manche; par M. Hébert. (11e partie.)

— Craniologie des races nègres africaines. Races non dolichocéphales; par M. A. de Quatrefages.

— Nouvelles expériences sur la résistance des moutons algériens au sang de rate; par M. A. Chauveau. — Dans la séance du 23 juillet 1879, dit M. Chauveau (1), j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie le résultat d'expériences sur le sang de rate dans lesquelles neuf moutons de provenance algérienne se sont montrés réfractaires à la maladie. J'ai indiqué, dans ma communication, l'importance que ce fait présente, soit au point de vue des applications pratiques qu'il est possible d'en faire en économie rurale, soit pour l'étude générale de la prédisposition et de l'immunité en pathologie; mais j'ai eu soin de réserver toute conclusion définitive sur ces points jusqu'au moment où de nouvelles expériences démontreraient qu'on se trouve en présence d'un fait général et non pas d'une simple particularité accidentelle. Ces nouvelles expériences ont été faites. Le nombre en est aujourd'hui suffisant pour faire une preuve complète.

Une récapitulation générale de ces expériences comparatives montre qu'on y a consacré douze moutons européens de diverses races et quarante-sept moutons algériens.

Les douze moutons européens sont *tous* morts du sang de rate après une *seule* inoculation, exécutée dans les conditions ordinaires.

Sur les quarante-sept moutons algériens, huit seulement ont succombé; trente-neuf ont résisté aux inoculations multipliées qu'ils ont subies. Les huit victimes appartenaient toutes à la catégorie des animaux sur lesquels l'inoculation avait été faite dans des conditions spéciales.

Il découle de ces faits que la résistance des moutons algériens au sang de rate doit être considérée comme un caractère très-général et que cette précieuse qualité peut, en toute sûreté, être exploitée dans l'intérêt des opérations zootechniques.

Je me borne aujourd'hui à signaler et les faits bruts et la conclusion pratique générale qui en résulte. J'exposerai à part, dans des communications successives, les autres études que les moutons algériens m'ont permis de faire sur la physiologie pathologique du sang de rate. »

— Sur la valeur de la pesanteur à Paris. Note de M. C.-S. Peirce.

— Développement d'une fonction à une seule variable; par M. H. Leauté.

— Sur la résolution de l'équation $x^n + y^n = z^n$ en nombres entiers; par M. Lefébure.

— Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz; par M. Henri Becquerel.

— Sur la constance de la proportion d'acide carbonique dans l'air. Note de M. Th. Schloesing. — « Les résultats des déterminations de l'acide carbonique dans l'atmosphère, fort divergents d'abord, se sont resserrés entre des limites très-voisines, à mesure que les procédés d'analyse ont acquis une précision plus grande; ceux que l'on doit depuis quelques années aux observateurs les plus autorisés, tels que M. Schultze, M. Reiset, etc., ne présentent plus que des différences de $^1/_{15}$ environ. M. Reiset attribue cette constance du taux d'acide carbonique au brassage incessant de l'atmosphère; cette opinion pouvant être contestée, il me paraît utile de la fortifier par les considérations suivantes.

On peut distinguer deux sortes de variations possibles du taux de l'acide carbonique atmosphérique : une variation lente du *taux moyen de l'atmosphère entière*, provenant d'inégalités dans les phénomènes naturels qui produisent de l'acide carbonique ou en consomment; elle sera révélée par des séries de dosages comparatifs exécutés, par un même procédé, à de longs intervalles de temps; puis des variations à courtes périodes, locales, les seules que nous puissions saisir actuellement et qu'il soit permis de discuter.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, séance du 8 septembre 1879, numéro d'octobre, p. 114.

M. Chauveau renvoie à la séance du 23 juillet — or, le 23 juillet était un mercredi, première erreur — et, seconde erreur, c'est seulement dans la séance du 8 septembre, p. 498, des *Comptes-rendus*, que cette communication a eu lieu. Dr Q.

Il est certain qu'il existe des causes de production et de consommation d'acide carbonique soumises à des variations considérables et relativement rapides : telles sont la végétation et la combustion lente des résidus organiques, dont l'activité dépend de la température. Mais, outre que ces variations s'accomplissent en sens inverses dans les différentes régions du globe et doivent se balancer en partie, il y a pour les restreindre un régulateur puissant qui combine son action avec celle de la circulation et du brassage de l'atmosphère : c'est la mer.

On admet que la mer, étendue sur toute la surface du globe en une couche uniforme, aurait une profondeur de 1000 mètres. La quantité d'acide carbonique contenue dans un prisme vertical de cette couche ayant pour base $1^{mq}$ est $98^{kgr}.3$. Ces $98^{kgr}.3$ formant des bicarbonates, la moitié, soit 49 kilogrammes, est disponible pour exercer l'action régulatrice, l'autre moitié est retenue par des bases. En supposant que notre atmosphère ait une composition uniforme et renferme en volume $^3/_{10000}$ d'acide carbonique, un prisme vertical de cette amosphère ayant pour base $1^{mq}$ contient seulement $4^{kgr}.7$ d'acide. Ainsi la mer tiendrait en réserve, dans ces hypothèses, une quantité d'acide carbonique disponible pour les échanges avec l'air dix fois plus grande que la quantité totale contenue dans l'atmosphère, et bien plus grande, *a fortiori,* que les variations de cette quantité. Quoique ces chiffres n'aient rien d'absolu, on peut certainement conclure que la mer est beaucoup plus riche que l'atmosphère en acide carbonique disponible et doit dès lors jouer le rôle de régulateur que je lui prête.

Je rappellerai, en terminant, que j'ai déjà attribué aux eaux marines la fonction de régler la circulation de l'ammoniaque atmosphérique. Ainsi la mer est le réservoir et le régulateur de distribution de trois aliments essentiels des plantes, l'eau, l'ammoniaque et l'acide carbonique. »

— Des causes qui tendent à gauchir les poutres des ponts en fer, et des moyens de calculer ces poutres, pour résister aux efforts gauchissants ; par M. S. Périssé.

— Sur des trancendantes qui jouent un rôle important dans la théorie des perturbations planétaires ; par M. G. Darboux.

— Sur la figure de la planète Mars. Note de M. H. Hennessy.

— Sur l'équivalence des formes ; par M. C. Jordan.

— Les tensions des vapeurs saturées ont des modes de variation différents selon qu'elles sont émises au-dessus ou au-dessous du point de fusion. Note de M. Paul de Mondésir.

— Action du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle sur la monométhylamine. Note de MM. E. Duvillier et A. Buisine ; présentée par M. Wurtz. — « Les auteurs, ayant voulu préparer à l'état de pureté et en quantité notable de la diméthylamine, recommandent comme étant la source la plus avantageuse le produit désigné dans le commerce sous le nom de *triméthylamine,* qui, d'après eux, en contiendrait environ 50 pour 100. On sait que c'est aux beaux travaux de M. Camille Vincent que l'on doit de posséder ce produit important, qu'il a obtenu par la calcination en vase close des vinasses de mélasses de betteraves, et qu'il peut livrer au commerce à très-bas prix.

— Sur la transformation du térébenthène en cymène. Note de M. Bruère, présentée par M. Cahours.

— Préparation de l'indoline et de ses composés. Note de M. E. Giraud.

— Sur l'existence d'une circulation lymphatique chez les Pleuronectes. Note de M. S. Jourdain.

— Sur l'action physiologique du *thalictrum macrocarpum.* Note de MM. Bochefontaine et Doassans, présentée par M. Vulpian. — « M. Doassans a réussi à isoler l'élément actif de cette plante, appartenant à la famille des renonculacées ; cette espèce représente à elle seule, en Europe, la section des physocarpum, elle vit dans une partie très-limitée des Pyrénées, c'est-à-dire dans la région calcaire de la haute vallée d'Ossau (Basses-Pyrénées).

La thalictrine a des propriétés toxiques très-prononcées, elle se présente sous forme

d'aiguilles ténues, incolores, groupées autour d'un centre commun, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, possédant les réactions des alcaloïdes, et capables de se combiner avec des acides pour former des sels solubles dans l'eau.

Des expériences ont été faites sur les animaux pour préciser son pouvoir toxique et son action physiologique.

Les observations faites autorisent à conclure que la thalictrine porte son action d'abord sur le système nerveux central encéphalo-médullaire, puis sur le cœur, pour en arrêter les fonctions et en abolir les propriétés, qu'elle atteint l'excito-motricité nerveuse et diminue la contractilité musculaire.

La thalictrine pourrait être rapprochée de l'aconitine, autre principe éminemment toxique fourni, comme on le sait, par une plante de la même famille que notre *Thalictrum*, à cause des effets physiologiques multiples qu'elle détermine; mais elle en diffère en ce sens que les phénomènes de paralysie du système nerveux qu'elle détermine sont plus accusés que ceux qui sont dus à l'aconitine, tandis que les vomissements et les troubles respiratoires sont plus marqués avec l'aconitine qu'avec la thalictrine. Enfin l'aconitine est toxique à dose beaucoup plus faible que la thalictrine; partant, celle-ci est plus facile à manier, et il est probable qu'elle présenterait pour cette raison quelques avantages si l'on venait à l'importer dans la thérapeutique. »

— Sur l'analyse micrographique des eaux. Note de M. A. Certes, présentée par M. Pasteur. — « Les services que l'analyse chimique rend chaque jour à la médecine et à l'hygiène publique sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les rappeler ici. Il est néanmoins certain qu'elle est impuissante à faire connaître la nature et même à déceler des êtres microscopiques que l'on rencontre dans les eaux les plus pures et qui pullulent dans les eaux chargées de matières organiques. Pour ces recherches, il faut nécessairement recourir au microscope.

Dujardin, il y a longtemps déjà, signalait la difficulté de récolter des microzoaires en dehors des infusions naturelles ou artificielles dans lesquelles certaines espèces très-communes se multiplient dans des proportions énormes. Or, les infusoires sont des géants en comparaison de ces microbes dont les travaux de M. Pasteur ont mis en évidence le rôle prépondérant dans l'origine et la marche des épidémies et des maladies contagieuses.

Dans les eaux pures, plus encore que dans les liquides de l'organisme, la chasse au microbe est soumise au hasard. La patience et l'habileté de main n'y peuvent rien ou presque rien. Fort heureusement, certains réactifs chimiques, notamment l'*acide osmique*, tuent les organismes sans les déformer. Une fois tués, ils tombent et se déposent au fond du récipient en quantités appréciables, si l'on a eu soin d'opérer sur des masses suffisantes de liquide.

Une expérience simple permet d'apprécier la sensibilité de ce procédé.

On met dans un tube à essai 30 centimètres cubes d'eau distillée, dans un second tube 30 centimètres cubes de cette même eau après l'avoir agitée à l'aide d'un bâton de verre dont l'extrémité a été préalablement trempée dans une eau chargée d'infusoires. On traite les deux liquides par la même quantité d'acide osmique.

Dans le premier tube, l'examen microscopique ne découvre aucun élément figuré; dans le second, on retrouve intacts les organismes transportés dans la faible quantité de liquide qui s'était attachée à la baguette de verre. Cette expérience est concluante. Elle montre à la fois la sensibilité du procédé et la principale difficulté que rencontre l'observateur qui veut arriver à des résultats d'une exactitude absolue. Il faut, en effet, préalablement à toute analyse, laver à l'acide sulfurique les verres, les baguettes, les porte-objets, etc., dont on se sert si l'on veut n'avoir à examiner que les organismes existant dans le liquide traité par de l'acide osmique.

En vue de faciliter la tâche de ceux qui voudraient contrôler mes expériences, j'indiquerai succinctement les procédés techniques auxquels je me suis arrêté après une expérience de plusieurs mois.

Pour les eaux potables, filtrées ou non, peu chargées de matières organiques, je fais

usage d'une solution d'*acide osmique* à 1, 5 pour 100. D'après mes expériences, moins de 1 centimètre cube de cette solution suffit pour 30 à 40 centimètres cubes de cette eau. A cette dose tous les organismes microscopiques animaux et végétaux sont rapidement tués et fixés dans leurs formes. Au bout de quelques minutes, et afin d'atténuer l'action de l'acide osmique, qui à la longue noircit par trop les tissus, on ajoute autant d'eau que le permet la dimension de l'éprouvette dont on fait usage.

Dans certaines eaux très-riches en organismes, l'examen microscopique du dépôt peut avoir lieu au bout de quelques heures. Pour les eaux très-pures il faut attendre vingt-quatre ou même quarante-huit heures. Dans tous les cas, ce n'est qu'après un délai assez long que le liquide doit être décanté avec précaution, de manière à ne conserver que le dépôt dans 1 ou 2 centimètres cubes de liquide. A ce moment l'opération est terminée.

L'emploi des réactifs colorants présente cependant des avantages que l'on ne saurait passer sous silence. Parmi les plus utiles, je citerai le picrocarminate de Ranvier, le vert de méthyle, l'éosine, l'hématoxyline, le violet de Paris, suivant la nature des organismes et le but qu'on se propose. S'il ne s'agit que de rendre plus facile l'examen micrographique d'organismes très-petits et très-transparents, le violet de Paris doit être préféré. Même très-dilué, ce réactif colore fortement les objets. La cellulose des végétaux est colorée en bleu, la matière amyloïde en violet rougeâtre; les cils vibratiles, les flagellum et le protoplama des infusoires prennent une teinte bleu violet. L'excès de la coloration constitue même la principale difficulté dans l'emploi de ce réactif.

Quel que soit le réactif colorant, il est toujours préférable de l'introduire mélangé à la glycérine diluée ; mais il faut prendre des précautions pour que l'action de la glycérine soit très-lente et n'amène pas le ratatinement des tissus. Dans ces conditions, l'élection des matières colorantes se fait mieux ; les organismes restent transparents et, si l'on veut conserver des échantillons, la glycérine constitue un milieu conservateur et maintient les organismes à l'abri dé l'évaporation.

Il paraît superflu d'insister sur les avantages que l'histoire naturelle et l'hygiène publique sont appelées à retirer des progrès de l'analyse micrographique des eaux, bien qu'en aucun cas elle ne puisse tenir lieu de l'étude de l'organisme vivant pour la solution des problèmes physiologiques. »

— Sur le lieu de formation des racines adventives des monocotylédones. Note de M. Mangin, présentée par M. Van Tieghem.

— La séance est levée à cinq heures.

**Séance du 21 juin.** — Sur la réduction des observations du pendule au niveau de la mer; par M. Faye.

— Sur les effets de renversement des images photographiques par la prolongation de l'action lumineuse ; par M. J. Janssen. — « J'ai l'honneur de faire part à l'Académie de la découverte d'un fait auquel je viens d'être conduit par mes études sur l'analyse de la lumière du soleil et de ses images photographiques.

Ce fait consiste en ce que les images photographiques peuvent s'inverser et passer du négatif au positif par l'action prolongée de la lumière qui leur a donné naissance. — « Ainsi, pendant la première période de l'action lumineuse, période qui n'atteint pas ordinairement, dans nos images solaires, $^1/_{1000}$ de seconde, une première image se forme, et cette image est négative ; c'est-à-dire qu'elle présenterait, étant développée, des parties d'autant plus opaques que la lumière les aurait frappées plus vivement. L'action lumineuse continuant, cette image persiste encore dans le sens négatif, mais en perdant de sa netteté et de sa vigueur; puis il arrive bientôt un moment où l'image négative disparaît entièrement et où la plaque passe par un état neutre, c'est-à-dire où aucune image appréciable n'apparaîtrait par l'action du corps révélateur. Mais, sous l'action toujours maintenue de lumière, une phase nouvelle s'ouvre et un phénomène inverse se produit. L'image négative de la première période d'action fait place à une image positive où la distribution des ombres et des lumières est exactement inverse ; et cette image, si le temps d'action

lumineuse a été bien réglé, possède tous les détails et toute la finesse de celle qu'elle a remplacée. Puis, si l'on veut encore dépasser cette période et laisser la lumière continuer son action, un second état neutre tend à se produire, état inverse aussi du premier, en ce sens que, si celui-ci nous montrait l'image uniformément obscure, le second état neutre nous la donne uniformément claire, le corps révélateur ne provoquant plus aucun dépôt métallique.

— Sur la chaleur de formation des oxydes de l'azote et de ceux du soufre ; par M. BERTHELOT. — I. « Les données numériques de la thermochimie offrent, dans leur détermination précise, des difficultés qui ne peuvent être tranchées que par le concours des travaux d'un grand nombre d'expérimentateurs. M. de Marignac (1) faisait observer avec juste raison, il y a quelque temps, que ces données sont sujettes à éprouver des changements successifs et des perfectionnements, ainsi qu'il est arrivé pour les équivalents ou poids atomiques, matériaux fondamentaux de toutes nos analyses et théories. Aussi doit-on savoir le plus grand gré au dévouement des savants qui consacrent leur temps à une tâche si pénible et en apparence si ingrate, quoique d'une si haute importance.

Parmi ces données, quelques-unes, telles que la chaleur de formation de l'eau et celle de l'acide chlorhydrique, ont été obtenues dès l'origine avec une approximation que les recherches ultérieures ont accrue sans doute, mais sans apporter de changement radical aux nombres eux-mêmes. Il en a été autrement pour la plupart des composés formés par deux éléments qui s'unissent en proportions multiples, tels que les oxydes du carbone, objets de controverses prolongées mais aujourd'hui vidées ; tels sont aussi les oxydes du soufre et les oxydes de l'azote.

La chaleur de formation de ces derniers avait été d'abord subordonnée à celle de l'ammoniaque, et une erreur considérable commise par M. Thomsen dans la mesure de cette dernière chaleur de formation avait faussé presque toutes les valeurs relatives aux composés oxygénés et autres de l'azote. J'ai expliqué (1) comment j'ai été amené à la rectifier et comment j'y suis parvenu par une méthode nouvelle. M. Thomsen, avec la sincérité que l'on devait attendre d'un savant aussi distingué, n'a pas tardé à répéter mes expériences, à reconnaître son erreur et à tomber d'accord avec moi.

Cette rectification en entraînait d'autres, comme je viens de le dire ; il m'a paru indispensable, pour la rigueur des déductions ultérieures, de les déterminer par une méthode propre, qui fût indépendante de la chaleur de formation de l'ammoniaque, et même de toute autre donnée antérieure.

M. Berthelot, après être revenu sur ce grand travail et avoir expliqué en quoi les méthodes de correction de M. Thomsen différaient des siennes, ajoute :

« Je suis heureux de constater que les résultats nouveaux obtenus par M. Thomsen et par moi, dans ces expériences simultanées et indépendantes, concordent suffisamment pour fournir désormais aux physiciens et aux chimistes des données plus certaines que les anciennes et qui paraissent définitives. »

II. La chaleur de formation des oxydes du soufre n'est pas encore fixée avec une certitude absolue, quoique les divergences soient moindres que pour les oxydes de l'azote. Elle est subordonnée à celle de l'acide sulfureux. Or, voici les nombres obtenus à cet égard par les divers expérimentateurs : $S + O^2 = SO^2$ (32 grammes) dégage, d'après Dulong, 41.6 ; d'après Hesse, 41.1 ; d'après Favre et Silbermann, 35.6 ; d'après Andrews, 36.9. « J'ai obtenu moi-même, en 1877, 34.55 ; M. Thomsen, qui a repris tout récemment la même mesure, 35.54. Ces écarts sont d'autant plus remarquables, qu'ils portent sur la combustion du soufre, expérience d'une exécution facile. » M. Berthelot les croit dûs principalement à la formation simultanée de plusieurs degrés d'oxydation du soufre et parfois même à la présence de la vapeur d'eau dans les gaz, ce qui tend à accroître la chaleur de combustion du soufre, supposé changé simplement en acide sulfureux.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1880, p. 284.

(2) *Comptes-rendus*, t. LXXXIX, p. 877, et janvier 1880 .p. 17, du *Moniteur scientifique*.

La formation de l'acide sulfurique pendant la combustion du soufre dans l'oxygène n'est pas douteuse, en effet, et M. Berthelot s'est appliqué à le doser. Toute correction faite, il trouve le nombre 34.63, qui ne change rien ou presque rien à ses précédents résultats. »

— Sur le spectre lumineux de l'eau. Note de M. HUGGINS.

— Proportion de l'acide carbonique dans l'air; réponse à M. Marié-Davy. Note de M. J. REISET. — L'auteur maintient toutes les conclusions de ses précédentes communications; elles s'accordent, on a pu le voir, avec les considérations exposées dans la précédente séance, par M. SCHLOESING.

— Nouveau minéral météoritique, avec complément d'informations au sujet de la chute de météorites observées dans l'Iowa, en mai 1879; par M. LAWRENCE-SMITH. — « J'ai déjà signalé dans une précédente communication (1) le minéral qui fait l'objet du présent travail; mais, m'étant procuré un supplément de substance, je me suis trouvé en état d'en faire une détermination plus précise. Cette nouvelle étude m'a fait persévérer dans l'opinion que le minéral que j'ai rencontré diffère de tous ceux qu'on a jusqu'ici signalés dans la composition des météorites.

La densité, prise sur 0gr.300, a été trouvée de 3.23.

L'analyse d'un fragment de 0gr.100 que j'ai extrait moi-même de la météorite m'a donné :

| | | Oxygène. |
|---|---|---|
| Silice | 49.60 | 25.73 |
| Protoxyde de fer | 15.78 | 3.77 |
| Magnésie | 33.01 | 12.76 |
| | 98.39 | |

Des proportions relatives d'oxygène contenues dans la silice et dans les bases on déduit très-approximativement la formule :

$$2\,\ddot{\mathrm{Si}}\dot{\mathrm{R}} + \ddot{\mathrm{Si}}, 2\dot{\mathrm{R}},$$

qui représente 2 atomes d'enstatite ou bronzite unis à 1 atome d'olivine.

L'auteur a donné à ce nouveau minéral le nom de *peckhamite*, en l'honneur du professeur Peckham. Nous aurions préféré le nom de *Moignomite*, en souvenir du bon père Moigno, qui a dû aussi tomber du ciel, et dont l'analyse serait bien curieuse à connaître.

— M. SCHEFER adresse des documents relatifs à l'emploi du bitume de Judée contre les maladies de la vigne. Ce fait, auquel les auteurs arabes ont attaché une grande importance, a déjà été signalé à l'Académie et étudié par M. Louis Lortet dans un Mémoire sur les gîtes bitumineux de la Judée. On trouvera ce Mémoire dans le *Bulletin de la Société géologique*, 2e série, tome XXV, page 42.

— Rapport sur un Mémoire de M. PEIRCE concernant la constante de la pesanteur à Paris et les corrections exigées par les anciennes déterminations de Borda et de Biot; par M. FAYE.

— Sur le problème de l'inversion. Mémoire de M. ELLIOT.

— Sur un appareil destiné à enregistrer la loi du mouvement d'un projectile soit dans l'âme d'une bouche à feu, soit dans un milieu résistant; par M. SEBERT.

— M. STAS, nommé correspondant pour la section de chimie, adresse ses remercîments à l'Académie.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL donne lecture d'une lettre de M. Dubrunfaut, accompagnant l'envoi d'une nouvelle série de 213 pièces autographes qui ont appartenu aux Archives de l'Académie.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin, p. 671, séance du 26 avril.

L'Académie renouvelle ses remercîments à M. Dubrunfaut.

— Sur des transcendantes qui jouent un rôle important dans la théorie des perturbations planétaires; par M. G. Darboux.

— Sur la méthode de Cauchy pour le développement de la fonction perturbatrice. Note de M. Ch. Trépied, présentée par M. Puiseux.

— Sur certaines équations différentielles linéaires du second ordre; par M. E. Picard.

— Sur les fonctions elliptiques. Note de M. J. Farkas.

— Sur quelques modifications apportées à la construction de la lampe Bunsen et des lampes monochromatiques; par M. A. Terquem.

— Sur l'écoulement des gaz. Note de M. Neyreneuf.

— Sur l'éthérification de l'acide bromhydrique. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

— Sur un hydrate d'iodure de méthyle. Note de M. de Forcrand, présentée par M. Berthelot.

— Sur la reproduction artificielle de l'analcime; par M. A. de Schulten. — « Le procédé employé pour obtenir ce minéral consiste à chauffer en vase clos, à la température 180 à 190 degrés, une dissolution de silicate de soude ou de soude caustique en présence d'un verre alumineux. L'opération dure quarante-huit heures. Au bout de ce temps, on trouve adhérents sur les parois du tube employé des petits cristaux d'environ 1 dixième de millimètre, plongés dans une couche lamelleuse de silice gélatineuse. A l'aide de l'action alternative de l'acide chlorhydrique et d'une solution chaude de soude caustique, on enlève cette silice et les autres impuretés qui souillent les cristaux et l'on recueille alors ceux-ci sous la forme d'une fine poudre blanche.

En examinant ces cristaux au microscope, on voit qu'ils sont d'une limpidité parfaite; leurs facettes sont brillantes, les angles d'une grande netteté. Leur forme est celle du trapézoèdre du système cubique. Ils sont pour la plupart d'une régularité complète.

— Présence et caractère spécial des marnes à huîtres de Carnetin (Seine-et-Marne). Note de M. S. Meunier.

— Prévisions relatives à la tenue des eaux courantes dans le bassin de la Seine, pendant l'été et l'automne de la présente année. Note de M. G. Lemoine.

— Notice sur la constitution géologique de l'isthme de Panama, au point de vue de l'exécution du canal interocéanique.

— La séance est levée à quatre heures et demie.

**Séance du 28 juin.** — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Lissajous, correspondant pour la section de physique.

M. le Secrétaire perpétuel rappelle les titres considérables auxquels M. Lissajous avait dû le choix que l'Académie en avait fait, pour une place de correspondant, et qui assurent à sa mémoire tous les regrets des amis de la science précise et élevée. Le nom de M. Lissajous reste pour toujours lié à la création d'une méthode pour l'étude optique des mouvements vibratoires. Les solutions élégantes qu'il avait données par ce moyen nouveau aux plus délicates questions de l'acoustique en ont bientôt généralisé l'emploi et avaient rendu son nom populaire.

M. Lissajous s'était retiré depuis quelque temps à Plombières, où il a succombé jeune encore, en laissant parmi nous un durable souvenir.

— Recherches sur la détermination des longueurs d'onde des rayons calorifiques à basse température. Note de MM. Desains et P. Curie.

— Sur la chaleur de vaporisation de l'acide sulfurique anhydre; par M. Berthelot.

— Sur quelques relations générales entre la masse chimique des éléments et la chaleur de formation de leurs combinaisons; par M. Berthelot. — « Quelles relations existent

entre les *masses chimiques élémentaires,* désignées sous le nom de *poids équivalents* ou *poids atomiques,* et les quantités de chaleur dégagées, c'est-à-dire les travaux moléculaires accomplis dans la combinaison chimique? C'est là un des sujets les plus dignes d'exciter la curiosité. En effet, si nous pouvions établir quelque relation générale de cette nature, de l'ordre de celle qui caractérise les attractions à distance entre les astres, la mécanique chimique ferait un pas tout à fait décisif, et il deviendrait possible de la réduire en science mathématique, ainsi qu'on a réussi à le faire pour l'astronomie. Un tel état de choses est encore loin de nous, et la loi qui exprimerait les travaux accomplis par le rapprochement de deux molécules chimiques hétérogènes, en fonction de leur masse, de leur température et de leur distance, n'est ni connue ni même soupçonnée. Peut-être sa découverte implique-t-elle celle de cette autre fonction, plus générale, qui comprendrait tous les corps simples dans une équation commune, réduisant leurs états divers aux formes multiples et prévues d'une matière unique en principe, mais différenciée par le mode de groupement de ses parties et par la nature des mouvements dont elles sont animées.

L'étude approfondie des propriétés physiques et chimiques des masses élémentaires, qui constituent nos corps simples actuels, tend chaque jour davantage à les assimiler, non à des atomes indivisibles, homogènes et susceptibles d'éprouver seulement des mouvements d'ensemble, — il est difficile d'imaginer un mot et une notion plus contraires à l'observation, — mais à des édifices fort complexes, doués d'une architecture spécifique et animés de mouvements intestins très-variés.

L'observation seule pourra nous révéler la structure de semblables systèmes. A ce point de vue, je demande la permission de résumer ici quelques rapprochements que j'ai eu occasion de faire, tant dans mes Mémoires que dans mes cours du Collége de France : je les présente d'ailleurs, non comme des lois proprement dites, mais à titre de généralités, propres à manifester certaines influences qui concourent à déterminer la grandeur de la chaleur dégagée, c'est-à-dire la grandeur des travaux accomplis dans l'acte de la combinaison chimique.

Ces généralités concernent : les composés formés en proportions multiples; les composés de même fonction; enfin la masse relative des éléments qui entrent en combinaison.

— Sur les régulateurs à ailettes, construits par M. Breguet. Note de M. Yvon Villarceau.

— Sur une nouvelle espèce du genre Dasyure, provenant de la Nouvelle-Guinée; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Craniologie des races nègres africaines; races dolichocéphales; par MM. A. de Quatrefages et L. Hamy.

— Des causes qui peuvent faire varier les résultats de l'inoculation charbonneuse sur les moutons algériens. Influence de la quantité des agents infectants. Application à la théorie de l'immunité; par M. A. Chauveau. — « Les expériences exposées dans ma dernière communication prouvent que la résistance des moutons algériens aux inoculations charbonneuses doit être considérée comme un caractère très-général, mais non absolu. On a vu, en effet, que quelques-uns d'entre eux peuvent contracter le vrai sang de rate et en mourir. Pour que cela arrive, des conditions de deux ordres me semblent nécessaires. Il faut :

1° Que la matière d'inoculation ait des qualités particulièrement actives;

2° Que l'inoculation soit pratiquée par un procédé qui mette d'un seul coup l'économie en contact avec un grand nombre d'agents infectants. Ajoutons que ces conditions doivent être favorisées par la condition fondamentale inhérente aux sujets eux-mêmes, à savoir une immunité amoindrie, c'est-à-dire une moindre inaptitude à l'infection par la bactéridie charbonneuse.

De la première condition, j'ai peu de chose à dire. Il est prouvé que les agents virulents du charbon bactéridien n'ont pas tous ni toujours la même aptitude à infecter les orga-

nismes éminemment prédisposés. *A fortiori* doit-il en être de même quand on inocule ces agents sur des organismes plus ou moins réfractaires à leur action.

Sur la seconde condition, je possède de nombreux documents, dont quelques-uns ont été recueillis spécialement dans le but de l'étudier. On devine qu'il s'agit des expériences complémentaires que j'ai déjà indiquées dans ma dernière communication, et surtout des inoculations faites en Algérie.

Dans la première série de mes expériences complémentaires, on fit seulement quelques piqûres d'inoculation, avec la pointe d'une lancette, à la peau de la face interne d'une oreille. On ne mit donc en contact avec l'organisme qu'un nombre très-restreint d'agents infectants. Ils suffirent cependant à tuer rapidement six beaux moutons européens; mais ils ne portèrent presque aucune atteinte à la santé de sept moutons algeriens inoculés en même temps que ces derniers. C'est en rapprochant de cette expérience type les conditions et les résultats des expériences suivantes qu'on appréciera celles-ci à leur valeur.

Je rappellerai que mes inoculations d'Alger, dont j'ai maintenant à faire ressortir l'intérêt spécial, ont été faites sur quatre lots de moutons. »

Suit la série d'expériences que nous ne pouvons rapporter et dont on trouvera d'ailleurs la substance dans ce que résume lui-même M. Chauveau :

« Un certain interêt s'attache aux faits que je viens d'exposer, quand on les considère au point de vue de leurs rapports avec les essais de théorie générale de l'immunité. Dans une communication récente, M. Pasteur a montré que les milieux qui ont servi à une première culture du microbe du choléra des poules ont perdu toute aptitude à une nouvelle culture, par épuisement de certains principes nécessaires au travail de prolifération. Il a rapproché ces milieux culturaux épuisés, et devenus ainsi inféconds, de l'organisme des poules auxquelles il donne l'immunité par plusieurs inoculations préventives : sur celles-ci, comme dans ceux-là, il manque quelque chose qui est indispensable à la vie et à la multiplication du microbe du choléra des poules, et c'est là ce qui rend les deux sortes de milieux également inféconds. Selon toute vraisemblance cette séduisante théorie, basée sur une des plus intéressantes séries de ces expériences nettes et décisives dont M. Pasteur est coutumier, s'applique à la plupart des cas d'immunité acquise par inoculation préventive ; mais il me paraît difficile de l'adapter à l'immunité naturelle dont jouissent les moutons algériens à l'égard de la maladie bactéridienne. Les faits que je viens de faire connaître démontrent, en effet, que la bactéridie charbonneuse se comporte, dans l'organisme des moutons algériens, non pas comme s'il était privé de principes nécessaires à la vie bactéridienne, mais bien plutôt comme si c'était un milieu rendu impropre à cette dernière par la présence de substances nuisibles. En très-petit nombre les bactéridies sont arrêtées dans leur développement par l'influence inhibitoire de ces substances. Très-nombreuses, au contraire, elles peuvent surmonter bien plus facilement cet obstacle à leur prolifération. »

— Résultats obtenus dans le traitement des vignes par le sulfocarbonate de potassium. Lettre de M. Marès à M. Dumas. — « J'ai fait sur la pratique du sulfocarbonatage des vignes et sur le phylloxera une série d'observations que j'ai besoin de mettre en ordre. Il y a là des faits très-curieux. Un de ceux qui semblent se confirmer le mieux est celui de la concentration du bain sulfocarbonaté autour du cep, sur une surface qui n'a pas besoin d'être très-considérable. Ce bain produit sur les racines l'effet d'une vraie médication. Des tissus se refont et il en part une série de racines jeunes qui reconstituent le cep. Le phylloxera fait subir à la vigne une sorte d'intoxication qui se manifeste par les lésions toutes spéciales des tissus; les bains de sulfocarbonate guérissent ces lésions et les cicatrisent. Concentrés autour du tronc de la souche et des racines principales, ils les conservent mieux, pénètrent profondément le sol sur les points mêmes où leur action doit être plus spécialement énergique, et sont une des meilleures garanties pour empêcher l'étisie complète des sujets traités en temps utile. Il en résulte une plus grande facilité pour l'emploi et l'administration du sulfocarbonate dilué, et plus d'efficacité dans les résultats. »

— Sur la salubrité de l'isthme de Panama; par M. de Lesseps. — « Dans une lettre qu'il a reçue de l'ingénieur qui dirige les opérations préparatoires du canal interocéanien,

M. de Lesseps signale que la fièvre jaune qui avait été apportée par des malades que personne n'avait empêchés de débarquer, ne s'est pas propagée et il profite de cette circonstance pour renouveler son opposition à l'utilité des quarantaines.

— M. Bouley, à la suite de la communication de M. de Lesseps, soumet à l'Académie les observations suivantes :

« En l'absence des membres de la section de médecine, je crois de mon devoir de ne pas laisser dire, sans protestation, devant l'Académie, que « les quarantaines sont inutiles « pour empêcher les maladies épidémiques de se répandre lorsque leur propagation est « favorisée par des circonstances atmosphériques. » Qu'elles soient une gêne constante, comme le dit M. de Lesseps, pour les relations commerciales et maritimes, je n'y contredis pas ; mais cet inconvénient se trouve si supérieurement compensé par les garanties qu'elles donnent à la santé publique, que nous ne devons pas nous départir de cette mesure préventive, dont l'expérience démontre tous les jours l'efficacité certaine. C'est depuis que la police sanitaire internationale veille sur l'Égypte et la préserve, par des mesures quarantenaires, de l'invasion du choléra, aux époques redoutables des pèlerinages, que les menaces de cette maladie sont moins à craindre pour l'Europe. C'est par les quarantaines que nous nous maintenons à l'abri des contagions que les vaisseaux peuvent si facilement transporter, notamment la fièvre jaune, dont il est question dans la lettre que vient de lire M. de Lesseps.

Les circonstances atmosphériques, qui rendraient nulles, d'après lui, l'action des quarantaines, ne peuvent contribuer à la propagation des maladies épidémiques qu'autant qu'on laisse à ces maladies la liberté de prendre leur essor en dehors des vaisseaux qui en renferment les germes. Mais ces germes ne sont pas des *aura* insaisissables, des vapeurs subtiles, des effluves qui auraient la propriété de se répandre *fatalement*, sans qu'on puisse rien contre leur expansion. C'est le contraire qui est le vrai.

Grâce aux recherches de la science expérimentale, le principe de la contagion n'est plus l'inconnu d'autrefois; il a pris un corps, et on peut l'étudier et le suivre dans ses manifestations. Mais, même avant que ces notions fussent acquises, la pratique s'inspirant de l'observation, avait donné la preuve que, par une surveillance attentive exercée sur les hommes et les choses de provenance des pays suspects, on pouvait prévenir l'expansion des maladies contagieuses dont les uns et les autres étaient susceptibles de recéler les germes. Cette surveillance, c'est par les quarantaines qu'elle peut être exercée efficacement. Il est donc nécessaire de les maintenir, malgré les inconvénients qu'elles peuvent avoir pour les relations commerciales et maritimes. »

— Sur une nouvelle forme de galvanomètre ; par M. L. Gostynski.

— Sur un appareil destiné à enregistrer la loi du mouvement d'un projectile, soit dans l'âme d'une bouche à feu, soit dans un milieu résistant. Note de M. Sebert.

— Sur l'existence, dans la fumée du tabac, d'acide prussique, d'un alcaloïde aussi toxique que la nicotine et de divers principes aromatiques. Note de MM. G. Le Bon et G. Noel, présentée par M. Larrey. — « Nous avons l'honneur d'adresser à l'Académie trois flacons contenant les produits suivants, que nous avons réussi à extraire de la fumée du tabac. Ce sont :

1° De l'*acide prussique* ;

2° Un *alcaloïde* à odeur agreable, mais dangereux à respirer et aussi toxique que la nicotine, puisqu'il tue les animaux à la dose de $^1/_{20}$ de goutte ;

3° Des *principes aromatiques* encore indéterminés, qui contribuent, avec l'alcaloïde précédent, à donner à la fumée du tabac son parfum.

C'est autant aux substances qui viennent d'être mentionnées, qu'à la nicotine qu'elle contient, que la fumée du tabac doit les propriétés toxiques attribuées uniquement jusqu'ici à la nicotine.

L'alcaloïde que nous signalons paraît identique à un composé, la collidine, dont l'exis-

tence avait été déjà signalée dans la distillation de plusieurs substances organiques, mais dont les propriétés physiologiques et toxiques étaient ignorées. Il joue un rôle fondamental dans la fumée du tabac. C'est à sa présence que la fumée de certains tabacs peu riches en nicotine, et cependant très-forts, doit ses propriétés.

Dans un Mémoire imprimé, récemment adressé à l'Académie pour le concours du prix de médecine, on a décrit avec soin les procédés employés pour retirer de la fumée du tabac les composés qui viennnent d'être mentionnés et reconnaître leurs propriétés physiologiques. »

— M. Alland communique, pour la destruction du phylloxera, la préparation d'un mélange solide renfermant du sulfure de carbone.

« On dissout dans le sulfure de carbone une huile lourde, provenant de la fabrication de l'anthracène et saponifiable par la chaux ; la solution est additionnée de chaux vive ; la pâte obtenue est trempée dans l'eau et séchée dans une chaux hydraulique qui forme une croûte isolante.

On obtient ainsi un insecticide très-actif qui n'opère que lentement. Toutes les opérations indiquées se font à froid, ce qui évite l'évaporation du sulfure de carbone. »

— M. J. Seure soumet au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé : *Recherches sur les propriétés électriques du collodion simple, suivies de réflexions sur la nature de l'électricité statique.* » (Extrait.)

« Le collodion en feuilles minces est négatif avec tous les corps.

Dans l'interprétation des effets thérapeutiques du collodion, on peut tenir compte de son pouvoir électrique, dont l'intensité varie avec la nature des tissus.

La gutta-percha, substance polymorphe comme les corps qui possèdent la qualité idio-électrique, présente, quand elle est électrisée, des modifications analogues à celles qu'on observe sur le collodion. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage de M. Huxley, portant pour titre : *L'Écrevisse.* (Présenté par M. Milne-Edwards.)

2° Le premier fascicule d'un ouvrage de M. L. Marchand, intitulé : *Botanique cryptogamique.* (Voir le compte-rendu de cet ouvrage dans notre dernier numéro.)

— Sur des transcendantes qui jouent un rôle important dans la théorie des perturbations planétaires.

— Sur l'application de la théorie des sinus des ordres supérieurs à l'intégration des équations différentielles linéaires ; par M. J. Farkas.

— Des vibrations à la surface des liquides. Mémoire de M. F. Lechat, présenté par M. Desains.

— Relation entre les modes majeur et mineur dans la gamme accordée suivant le tempérament égal ; par M. F. Ricard.

— Pile voltaïque énergique et constante, fournissant des résidus susceptibles d'être régénérés par électrolyse. Note de M. E. Reynier, présentée par M. Th. du Moncel. — « J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une pile hydro-électrique comparable, comme énergie, aux couples à acide nitrique, dont elle n'a pas les inconvénients.

Le zinc de cette pile plonge dans une solution de soude caustique ; l'électrode négative, qui est en cuivre, est dépolarisée par une dissolution de sulfate de cuivre, séparée de la liqueur alcaline par une cloison perméable. Le couple ainsi constitué est constant ; sa force électromotrice est assez élevée : $1^{volt}.3$ à $1^{volt}.5$, selon la concentration des liqueurs.

Les solutions de soude et de sulfate de cuivre ont une conductibilité médiocre ; j'a diminué leur résistance par l'addition de sels convenablement choisis. D'autre part, j'ai notamment réduit la résistance de la cloison poreuse en adoptant, pour sa fabrication, le papier parcheminé, déjà utilisé dans le même but par M. F. Carré. Je superpose plusieurs feuilles de ce papier pour modérer sa perméabilité, et je fais mes vases poreux en forme

de prisme rectangulaire aplati, afin de pouvoir donner aux électrodes des surfaces efficaces relativement grandes.

Le zinc n'est pas amalgamé ; néanmoins, il n'est pas attaqué en circuit ouvert par la liqueur alcaline qui le baigne ; par conséquent, le poids du zinc consommé est en pafait accord avec la dépense théorique et peut donner la mesure de la quantité d'électricité dégagée.

La nouvelle pile, ai-je dit, n'émet pas de produits volatils ; par conséquent elle contient, après fonctionnement, toutes les substances employées, autrement combinées, mais sans perte. Il est donc possible de *régénérer* ces produits, c'est-à-dire de les ramener à peu près à l'état neuf. Il faut, pour cela, faire traverser les liquides épuisés par une quantité d'électricité peu supérieure à celle qui a été dégagée par la pile, en dissolvant le cuivre déposé et déposant le zinc dissous.

En demandant à des machines magnéto-électriques l'électricité nécessaire à la revivification, le renouvellement des liquides et des métaux de la pile est ramené à une dépense de force motrice. Économiquement produite dans l'usine de régénération à l'aide de puissantes machines, l'électricité se trouvera emmaganisée dans les liquides régénérés à l'état d'énergie disponible et transportable. Ce transport indirect de l'électricité engendrée par les machines serait, dans la plupart des cas, plus praticable et plus avantageux que la transmission directe par câbles. . . . . . . . . . .

Actuellement, en n'employant que des liquides neufs, le nouveau couple offre déjà une notable économie de matière et de main-d'œuvre sur les couples à acide nitrique.

Quant à la réalisation industrielle du procédé de régénération qui doit rendre ma pile économiquement applicable aux petits moteurs électriques et à l'éclairage privé, elle est encore retardée par certaines difficultés d'ordre pratique qui ne me paraissent pas insurmontables. »

— M. Edm. Becquerel, à l'occasion de la Note précédente, dit que les éléments proposés par M. Reynier ne constituent pas une pile nouvelle ; il rappelle que M. Becquerel père a employé fréquemment le papier parchemin comme diaphragme d'appareil voltaïque et a fait également usage de l'action de dissolutions alcalines (potasse ou soude) sur le zinc, dans des tubes en U et dans les couples servant à ses recherches, en faisant observer que la force électromotrice due à l'action exercée sur le zinc par les dissolutions alcalines s'ajoutait à celle qui résulte, dans chaque couple à deux liquides, de l'action des dissolutions l'une sur l'autre.

On peut se reporter, du reste, aux observations déjà présentées par M. Edm. Becquerel à l'occasion de la communication de M. Carré, citée dans la Note précédente, ainsi qu'aux ouvrages de MM. Becquerel.

— Sur les effets mécaniques produits dans un noyau magnétique soumis à l'action aimantante d'un courant électrique. Note de M. Ader, présentée par M. Th. du Moncel.

— Compas optique indépendant pour les cuirassés d'escadre. Note de M. de Fraysseix.

— Étude thermique des polysulfures alcalins. Note de M. P. Sabatier, présentée par M. Berthelot.

— Sur la transformation de l'amylène et du valérylène en cymène et en carbures benzéniques. Note de M. G. Bouchardht, présentée par M. Berthelot. — « J'ai précédemment montré que le valérylène obtenu avec l'alcool amylique de fermentation, et l'isoprène obtenu par la distillation du caoutchouc, carbures de la formule $C^{10}H^{8}$, pouvaient être facilement transformés en carbures polymères par l'action d'une température de 250 degrés, maintenue pendant quelques heures. Parmi ces polymères, les plus importants sont les carbures $C^{20}H^{16} = 2\,C^{10}H^{8}$, qui se rapprochent de l'isotérébenthène ou essence de térébenthine modifiée par la chaleur, principalement par la propriété de former des dichlorhydrates $C^{20}H^{16}2\,HCl$, isomériques entre eux et avec le dichlorhydrate de terpilène.

Depuis, j'ai réussi à transformer le carbure $C^{20}H^{16}$, divalérylène polymère du valérylène, en cymène et en sulfocyménate de baryte. J'ai obtenu ainsi synthétiquement des

composés que l'on considère comme des dérivés immédiats de la benzine, en partant de l'alcool amylique. Les quantités de cymène et de sulfocyménate de baryte que j'ai préparées en partant de ce carbure particulier $C^{20}H^{16}$ sont comparables à celles que j'ai pu obtenir en appliquant les mêmes méthodes à des poids égaux d'essence de térébenthine. Ces recherches font l'objet de cette Note.

— Sur l'éthérification de l'acide iodhydrique et de l'acide chlorhydrique. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

— Sur de la chaux anhydre cristallisée ; par MM. Alb. Levallois et S. Meunier. — « Cette matière s'est produite aux dépens des parois du four continu dans lequel a lieu la cuisson. Le four, construit en bauxite, est pourvu à l'intérieur d'un revêtement calcaire dont les matériaux, identiques aux pierres dont la cuisson est le but de l'opération, sortent comme celles-ci des carrières de Champigny. Chauffé à l'oxyde de carbone, le revêtement avait éprouvé une température de 1200 à 1300 degrés pendant vingt-huit mois consécutifs, sans autre interruption qu'un arrêt de huit jours nécessité par des réparations et pendant lesquels le pyromètre n'est pas descendu au-dessous de 700 degrés.

La matière soumise à notre examen est absolument blanche quand elle est pure. Elle est entièrement cristalline et se désagrège aisément par une faible pression. Soumis à l'analyse, cette substance a donné :

| | |
|---|---|
| Chaux | 96.5 |
| Eau hygroscopique | 1.9 |
| Matière insoluble | 0.8 |
| | 99.2 |

Elle consiste donc en oxyde anhydre de calcium cristallisé, et c'est, pensons-nous, la première fois qu'on ait eu l'occasion d'observer ce composé. Sa densité est égale à 3.32.

On peut croire qu'une manipulation analogue à celle qui s'est produite dans le four à chaux de Champigny donnerait naissance à la magnésie ou à d'autres oxydes terreux également cristallisés. »

— Sur la présence du fer dans les chutes de poussières en Sicile et en Italie. Note de M. Tacchini.

— Sur l'organisation et le développement des Gordius. Note de M. A. Villot, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Sur un acarien destructeur du phylloxera gallicole. Note de M. P. Pichard, présentée par M. Robin.

— Le zinc : son existence à l'état de diffusion complète dans toutes les roches de la formation primordiale et dans les eaux des mers de tous les âges. Mémoire de M. L. Dieulafait, présenté par M. Berthelot.

— Sur le terrain crétacé du Sahara septentrional. Note de M. G. Rolland, présentée par M. Delesse.

— Sur la découverte de mammifères nouveaux dans les dépôts de phosphate de chaux de Quercy ; par M. H. Filhol.

— Sur la transmissibilité de la tuberculose par le lait. Note de M. F. Peuch, présentée par M. Bouley. — « En résumé, dit l'auteur, les faits que je viens de décrire démontrent que la phthisie est transmissible par le lait tel qu'il est extrait de la vache. Il restera à rechercher si ce liquide perd ses propriétés contagieuses quand on le soumet à l'ébullition : c'est ce que j'établirai par de nouvelles expériences. »

— M. Bouley, après avoir donné le sommaire de cette communication, met sous les yeux de l'Académie un flacon contenant des fragments de poumon, de foie, de rate, de centre phrénique du diaphragme, de ganglions bronchiques et sous-maxillaires provenant d'un porc de cinq mois, tué soixante-sept jours après une inoculation de 2 centimètres cubes de jus de viande, exprimé avec la presse du commerce, d'un fragment des muscles ischio-tibiaux de la vache tuberculeuse dont il est question dans la Note de

M. Peuch. Cette expérience a été faite à Toulouse par M. Toussain, de l'École vétérinaire, dont l'Académie a déjà récompensé les travaux. L'examen des pièces contenues dans ce flacon fait voir des lésions tuberculeuses à un degré très-avancé.

« J'ai pensé, dit M. Bouley, que ces faits, démonstratifs incontestablement de la transmission de la tuberculose de la vache par l'usage alimentaire du lait *non bouilli* et par l'inoculation du jus de viande *crue*, ne devaient pas demeurer cachés. Ils ne sont pas uniques, du reste. Déjà, en Allemagne, des expériences de même ordre ont été faites et ont donné des résultats identiques, auxquels on ne semble pas avoir attaché une importance suffisante.

Le danger est donc réel, et il est bon que le public en soit prévenu pour qu'on se mette en garde, à une époque surtout où l'usage alimentaire de la viande *crue* est assez souvent prescrit pour remédier aux anémies.

Il ressort de ces faits que, dans les abattoirs, l'inspection doit se montrer rigoureuse à l'endroit des vaches phthisiques, et qu'il serait prudent de ne faire usage que du lait *bouilli*, surtout pour l'alimentation des jeunes enfants, quand on n'est pas sûr de la source dont il provient. La cuisson, qui éteint la vie cellulaire comme celle des parasites, doit rendre en effet inoffensifs et le lait et la viande. C'est ce qui doit rassurer sur l'usage des viandes que consomme l'armée. Il n'est pas rare que les animaux d'où ces viandes proviennent soient affectés de tuberculose; mais la cuisson extrême à laquelle elles sont soumises éteint nécessairement en elle toute propriété nocive, au point de vue de la contagion. »

— M. Larrey, tout en reconnaissant l'importance des faits reconnus par M. Peuch et l'utilité de faire connaître ces faits au public, ajoute cependant qu'il serait regrettable de répandre l'alarme en exagérant un avis salutaire.

M. Larrey a certainement raison, mais de son côté M. Bouley n'a pas tort.

— La séance est levée à cinq heures et demie.

**Séance du 5 juillet.** — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Borchardt, correspondant pour la section de géométrie.

M. le Secrétaire perpétuel communique, à ce sujet, une lettre dans laquelle M. Vierstrass lui annonce la mort de notre éminent correspondant, M. C.-W. Borchardt. En rappelant la place considérable occupée dans la science par l'illustre directeur du *Journal de mathématiques* de Berlin, M. Bertrand se fait l'interprète des sentiments de profonde sympathie qu'il laisse chez tous ceux de nos confrères qui l'on personnellement connu.

— Étude de la variation de la ligne de visée, faite au grand cercle méridien de l'Observatoire de Paris, construit par M. Eichens, au moyen d'un nouvel appareil; par M. Læwy. — L'auteur annonce avoir complétement résolu le problème de la détermination expérimentale de la variation de la ligne de visée durant la rotation de la lunette.

— Sur la photographie de la chromosphère; par M. Janssen.

— Sur l'intégration des équations linéaires, au moyen des sinus des ordres supérieurs. Note de M. Yvon Villarceau.

— Sur les conséquences de l'expérience de MM. Lontin et de Fonvielle. Note de M. Jamin.

— Sur la vision des couleurs; par M. Chevreul.

— Sur quelques relations générales entre la masse chimique des éléments et la chaleur de formation de leurs combinaisons; par M. Berthelot (suite).

— Epoques de végétation pour un même arbre en 1879 et 1880; par M. Duchartre.

— Sur une météorite tombée le 26 novembre 1874 à Kerilis, commune de Maël-Pestivien canton de Callac (Côtes-du-Nord). Note de M. Daubrée. — Par l'ensemble de ses caractères, la météorite de Maël-Pestivien se rapproche tout à fait de celles qui sont tombées, le 10 septembre 1813, à Limerick (Adare) et, le 10 octobre 1867, à Ohaba, dans le Siebenbourg.

Comme celles-ci, elle fait donc partie du groupe des sporadosidères, auquel appar-

tiennent le plus grand nombre des chutes, et du sous-groupe des oligosidères.

— Sur une météorite tombée, le 6 septembre 1841, dans les vignes de Saint-Christophe-la-Chartreuse, commune de Roche-Servières (Vendée). Note de M. Daubrée.

Cette météorite, du poids de 5kgr.500, est entre les mains d'un propriétaire qui ne veut pas la communiquer, ni même en détacher le moindre fragment; il faut donc se borner à enregistrer l'existence de cette chute, qui était restée inédite.

— Enquête sur la situation de l'agriculture en France, en 1879; par M. Chevreul. — Comme président de la Société nationale d'agriculture de France, l'illustre doyen présente à l'Académie les deux volumes relatifs à l'*enquête* qui a été ordonnée par M. Tirard, ministre de l'agriculture et du commerce. C'est au si laborieux secrétaire perpétuel de la Société d'agriculture qu'a été confié ce travail considérable. M. Chevreul se plait à rendre hommage à M. Barral, pour la précision et l'exactitude qu'il a su apporter à la coordination de tous les matériaux qui lui ont été communiqués.

— Sur l'utilité des quarantaines; par M. de Lesseps. — « Je viens de lire dans les *Comptes rendus* de notre dernière séance la réponse verbale de mon ami M. Bouley à ma communication d'un fait tendant à constater l'innocuité du climat de Panama pour la propagation de la fièvre jaune. En signalant ce fait, j'ai ajouté que je ne croyais pas à l'efficacité des quarantaines. J'appuie cette opinion sur une situation dont j'ai été témoin en Egypte, en 1834 et 1835. A cette époque, les quarantaines, dont le service était dirigé et surveillé avec sévérité par le corps consulaire étranger, n'ont pas empêché l'introduction ni le développement de la plus grande peste qui ait sévi en Orient, puisqu'elle a enlevé en huit mois le tiers de la population de la basse Egypte, particulièrement d'Alexandrie et du Caire, tandis qu'elle n'a pas fait de victimes dans la haute Egypte, malgré l'existence de communications journalières avec le reste du pays.

Il s'agit de savoir si, depuis que la peste d'Orient n'a pas été introduite en Europe, il ne faut pas en attribuer la cause aux institutions hygiéniques et de salubrité des villes et des campagnes, qui ont été adoptées parmi les populations orientales.

Je demanderai si, pendant les quarantaines de Marseille aux époques des pestes égyptiennes, un seul des gardiens de santé chargés d'ouvrir au Lazaret les balles contenant le coton récolté en Egypte a été atteint de ces maladies contre lesquelles les précautions étaient prises. »

— Nature de l'immunité des moutons algériens contre le sang de rate. — Est-ce une aptitude de race? Note de M. A. Chauveau. — « La question formulée dans le titre de cette Note est une des plus intéressantes de celles dont j'ai poursuivi la solution avec mes expériens sur les moutons algériens.

J'ai d'abord cherché si l'immunité est congénitale. Pour cela, je n'ai eu qu'à inoculer des agneaux venant de naître. Je me suis assuré ainsi que l'immunité existe au moment même de la naissance. Les faits que j'ai observés en témoignent unanimement. » Suit le détail de quatre expériences.

« Ainsi les agneaux, à peine nés, sont déjà en possession de l'aptitude précieuse de résister au sang de rate; de plus, quand cette propriété se manifeste avec certains signes d'amoindrissement, c'est que la mère ne jouissait elle-même que d'une immunité extrêmement amoindrie. L'immunité congénitale des agneaux algériens se présente donc nettement comme un héritage maternel.

M. A. Chauveau a fait ensuite d'autres expériences pour savoir si cette immunité est une propriété de famille créée avec la race ou simplement une propriété acquise par l'ensemble des individus dans le milieu algérien.

On trouvera dans les conclusions de son Mémoire la réponse à ces questions.

En résumé, tous les moutons indigènes de l'Algérie jouissent, à un degré plus ou moins marqué, de l'immunité contre le sang de rate, et peuvent la communiquer par le croisement aux moutons européens.

Cette propriété est congénitale et naturelle.

Les familles de moutons français qui se propagent dans le milieu algérien ne l'ac-

quièrent pas; mais il n'est pas démontré que les familles de moutons algériens qui se propagent dans le milieu français ne puissent pas la perdre. On n'est donc pas encore autorisé à refuser toute influence au milieu algérien, au moins sur la conservation de l'immunité dont les moutons d'Afrique font preuve. »

— Détermination de la différence de longitude entre Paris et Bonn. Note de MM. Le Clerc et de Bernardières.

— MM. Marié-Davy et Albert Levy soumettent au jugement de l'Académie une Note portant pour titre : *Des variations du temps et des changements de proportion de l'acide carbonique de l'air.* » Ce Mémoire, dont aucun extrait n'est donné, est renvoyé à la Commission précédemment nommée.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, l'ouvrage de M. Pisani, intitulé : *Traité pratique d'analyse chimique qualitative et quantitative.* Voici le but que s'est proposé l'auteur et qui assure à son livre un succès d'utilité incontestable.

« *Le Traité pratique d'analyse chimique qualitative et quantitative* (1), dit-il dans sa préface, que je présente aux chimistes n'a point la prétention d'être un traité complet, mais bien plutôt un résumé de toutes les méthodes qui m'ont paru être les *meilleures* et les *plus pratiques,* pendant les nombreuses années que j'ai enseigné cette partie de la chimie aux élèves de mon laboratoire. Je dois même dire que l'idée première qui m'a conduit à faire un traité d'analyse chimique, aussi restreint en apparence, a été précisément conçue en voyant l'inconvénient qu'il y avait à mettre entre les mains des élèves des ouvrages trop étendus. En effet, des ouvrages de ce genre sont très-bons pour ceux qui connaissent la chimie, qui ont déjà la pratique de l'analyse et qui veulent y puiser des renseignements détaillés, soit pour des faits rares, soit pour la comparaison de plusieurs méthodes d'analyses; mais, je le répète, pour les commençants et pour la généralité des chimistes, ces livres ont souvent le grand inconvénient, ou de décourager, ou d'empêcher des progrès rapides. »

M. Pisani a été particulièrement aidé dans ses nombreuses analyses, car il a dû faire un choix dans les méthodes connues, par un de ses meilleurs élèves, M. Ph. Dirvell, auquel il adresse dans son *introduction* ses remercîments.

— Sur quelques remarques relatives à l'équation de Lamé. Note de M. Escary.

— Intégration d'un nombre quelconque d'équations simultanées entre un même nombre de fonctions, de deux variables indépendantes et leurs dérivées partielles du premier ordre. Mémoire de M. L.-V. Turquan.

— Sur les raies brillantes spectrales du métal scandium. Note de M. Rob. Thalèn, présentée par M. Cornu.

— Perfectionnements apportés aux bobines du genre Siemens. Note de M. G. Trouvé, présentée par M. Th. du Moncel.

— Étude thermique des polysulfures d'ammonium et du persulfure d'hydrogène. Note de M. P. Sabatier, présentée par M. Berthelot.

— Sur le poids atomique et sur quelques sels caractéristiques de l'ytterbium. Note de M. L.-F. Nilson, présentée par M. Berthelot.

— Remarques sur l'éthérification des hydracides. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

— Des bactéries atmosphériques. Note de M. P. Miquel.

— Sur la densité de la vapeur d'iode; par M. L. Troost. Voici d'après *la Nature* ce qui se serait passé à l'Académie au sujet de ce Mémoire. Nous allons reproduire le récit de M. Stanislas Meunier, le *Compte-rendu* passant l'incident.

« Un important Mémoire de M. Troost a déterminé une vive discussion entre MM. Dumas,

(1) 1 volume grand in-18, de 310 pages. — Prix : 3 fr. 50; chez Germer-Baillière.

Wurtz et Henry Deville. Il s'agit des variations de la densité de vapeur de l'iode avec la température et avec la pression. Déjà M. Victor Mayer, puis M. Crafts, ont montré qu'à 1300 degrés la vapeur d'iode, au lieu de peser 8.7 ne pèse que 5.8, et ils en ont conclu que le corps simple subit à cette température élevée une véritable dissociation, ou, si l'on veut, que sa molécule se dédouble en deux atomes occupant le double d'espace. M. Troost ne croit pas à cette interprétation, et il se fonde surtout sur ce fait que la même variation de densité peut s'obtenir dès 300 degrés, pourvu que la pression descende à 30 millimètres de mercure. Tandis que M. Dumas se range complétement à l'avis de l'auteur, M. Wurtz, au contraire, persiste à penser que la théorie de MM. Mayer et Crafts est la bonne, la diminution de pression donnant très-souvent lieu, comme on sait, aux mêmes effets que l'augmentation de la température.

Après diverses observations échangées de part et d'autre, M. Deville s'efforce de montrer que le dissentiment repose bien plutôt sur des mots que sur des faits, et tout le monde s'accorde pour désirer que M. Troost poursuive ses intéressantes expériences. »

Voici d'ailleurs comment M. Troost termine au *Compte-rendu* sa communication à l'Académie, après avoir donné les résultats de ses expériences.

On voit par ces résultats que la densité de vapeur de l'iode, calculée avec $\alpha = 0.00367$ et $PV = 1$, diminue tout aussi bien à basse qu'à haute température.

Toutes les hypothèses que l'on a faites en s'appuyant soit sur une dissociation de l'iode, soit sur un changement isomérique, me paraissent dès lors difficilement admissibles. Dans l'état actuel de nos connaissances, rien n'autorise à supposer qu'un vide partiel suffise pour produire une modification de cette nature.

Les seules conséquences nécessaires des expériences faites à hautes températures ou à basses pressions sont que le coefficient de dilatation de l'iode est variable avec la température et que son coefficient de compressibilité est variable avec la pression. Toutes les hypothèses proposées pour expliquer ces résultats devront tenir compte de cette double variation. »

— Sur un ferment digestif contenu dans le suc de figuier. Note de M. Bouchut, présentée par M. Wurtz. — « Les recherches que nous avons présentées à l'Académie, avec M. Ad. Wurtz, sur l'action digestive du suc de *Carica papaya* et du ferment digestif, la papaïne, qu'il renferme, m'ont engagé à voir si ce n'était pas là un fait se rattachant à une *propriété carnivore générale du latex* de beaucoup d'autres végétaux. Des études spéciales faites avec soin dans cette direction m'engagent à le croire, et dès aujourd'hui, au moins, la chose semble démontrée pour le suc laiteux du figuier commun.

Ce suc est peu abondant, d'une récolte longue et assez difficile. On n'en a pas de grandes quantités. Néanmoins, je me suis fait adresser de la Provence du latex recueilli au mois d'avril, ce qui est important à retenir, car le suc change de qualité avec l'état plus ou moins avancé de la végétation, et, dans le laboratoire de M. Wurtz, nous avons fait des expériences qui ont donné les résultats suivants :

5 grammes de suc laiteux en partie coagulé, formant une partie séreuse et un coagulum résineux, blanc, gluant, élastique et parfumé, ont été mis dans un verre avec 60 grammes d'eau distillée, 10 grammes de fibrine humide, à l'étuve de 50 degrés. Au bout de quelques heures, la fibrine était attaquée, ramollie, et le soir elle était digérée, en laissant un petit résidu blanchâtre au fond du verre.

J'ajoutai successivement dans ce même verre et dans le même liquide d'abord 10 grammes de fibrine humide, qui ont été digérés en douze heures, puis 12 grammes, puis 15 grammes, et cela huit fois à un ou deux jours de distance, ayant toujours soin de remettre le vase dans l'étuve. Ces différentes additions ont employé 90 grammes de fibrine pour un mois d'expérience.

Chaque quantité de fibrine a été digérée en moins de vingt-quatre heures et a laissé un résidu blanchâtre homogène, qui s'ajoutait au résidu de la digestion précédente. La solution donnait une odeur prononcée de bon bouillon, sans la moindre putridité et avec une odeur agréable, due au coagulum résineux du suc de figuier, laissé à dessein dans le verre.

Au bout d'un mois, nous avons cessé l'expérience. Ces digestions de fibrine n'avaient pas fermenté; elles conservaient une bonne odeur de viande digérée, plus l'arome de la résine de figuier. D'autres expériences semblables ont donné les mêmes résultats.

Elles prouvent qu'il y a dans le latex du figuier un ferment digestif puissant, et nous espérons prochainement dire à la fois quelle est la composition du résidu et de quelle nature est ce nouveau principe de pepsine végétale, capable de digérer ainsi les matières albuminoïdes. »

— Sur la dissolution du platine dans l'acide sulfurique. Note de M. Scheurer-Kestner, présentée par M. Wurtz. — « Dans des communications précédentes (1), j'ai montré que l'acide sulfurique des chambres de plomb, même lorsqu'il est sulfureux, attaque le métal des appareils en platine dans lesquels on le concentre pour l'amener à 66 degrés. J'ai établi aussi que la dissolution du métal est d'autant plus considérable que le degré de l'acide concentré est plus élevé.

Depuis que j'ai eu l'honneur de faire ces communications à l'Académie, de nouvelles expériences m'ont appris que la forme donnée aux conclusions de mes premières recherches était trop générale; que l'acide sulfurique n'attaque réellement le platine d'une manière appréciable que lorsqu'il renferme des composés nitreux; qu'il suffit de quantités extrêmement petites d'acide azoteux pour provoquer la dissolution non interrompue du platine tant que l'acide sulfurique est en contact avec lui; enfin, que l'acide sulfurique complétement pur, exempt de traces d'acide azoteux, peut être impunément bouilli dans les alambics en platine, sans que ceux-ci soient attaqués.

Des traces d'acide azoteux, à peine décelées par le sulfate ferreux, suffisent pour provoquer l'attaque du platine, l'acide azoteux servant d'intermédiaire pour l'oxydation du platine aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfurique.

Ces faits avaient échappé à mon observation, mais des essais répétés avec soin m'ont éclairé sur les causes de l'erreur dans laquelle je suis tombé. Mes premières conclusions, à savoir que l'acide sulfurique des chambres, même celui qui renferme un excès d'acide sulfureux, attaque le platine pendant la concentration à 66 degrés, restent vraies; mais il n'est pas vrai que l'acide sulfurique exempt de traces de composés azotés agisse de même à l'égard de ce métal. Il a suffi, pour concilier ces deux thèses, qui semblent contradictoires, de constater que l'acide des chambres de plomb, même lorsqu'il est sulfureux, renferme de l'acide azoteux; c'est ce qui se présente effectivement. La coexistence des deux gaz y est permanente, et, à moins de détruire l'acide azoteux par le sulfate d'ammoniaque, ce gaz résiste à l'ébullition de l'acide, même en présence de l'acide sulfureux; ce dernier corps est expulsé, au contraire, pendant la concentration de l'acide. »

Suivent les expériences de l'auteur pour donner la preuve de ces faits intéressants.

Voici maintenant la conclusion de ses nouvelles expériences, savoir :

« Que l'acide sulfurique absolument pur n'attaque pas le platine, et qu'en se servant du sulfate d'ammoniaque recommandé par Pelouze, on peut éviter à peu près complétement l'attaque des vases en platine;

Que l'acide sulfurique qui renferme des traces d'acide azoteux dissout le platine, et que cette dissolution est d'autant plus active que le degré de concentration de l'acide est plus grand;

Que l'acide sulfurique des chambres de plomb, même lorsqu'il renferme un excès d'acide sulfureux, attaque le platine, l'acide azoteux résistant à l'action de l'acide sulfureux et s'y trouvant à l'état de combinaison stable;

Que, par conséquent, l'attaque du platine est toujours due à la présence de composés azotés dans l'acide sulfurique; un dix-millième suffit pour dissoudre une quantité de platine telle qu'elle n'a jamais été observée industriellement (nous avons vu, en effet, dans une de nos expériences, que 60 grammes d'acide sulfurique ont dissous $0^{gr}.002$ de platine). La couleur rose de l'acide sulfurique des chambres de plomb, causée par la présence du sé-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1878, p. 670, séance du 29 avril.

lénium, et l'odeur d'acide sulfureux qu'il répand ne sont pas des caractères qui permettent de juger que l'acide est suffisamment exempt de composés azotés; il faut recourir à des réactions beaucoup plus sensibles. Ainsi un tel acide, dans lequel le sulfate ferreux décèle des traces à peine sensibles de composés azotés, est coloré en bleu par la diphénylamine; il renferme à la fois de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux et il attaque le platine. Pendant sa concentration, la quantité d'acide azoteux diminue très-peu, tandis que l'acide sulfureux est complétement expulsé. De l'acide sulfurique ayant 1.8376 de densité et renfermant 94.84 pour 100 d'acide monohydraté a été concentré au quart de son volume. Après la concentration, il avait 1.8413 de densité et renfermait 98.45 pour 100 d'acide monohydraté. Il renfermait avant la concentration 93 millionièmes d'acide azoteux; après la concentration, il en renfermait encore 89. Cet acide dissolvait le platine des vases de concentration, quoiqu'il ne fût souillé que de proportions infinitésimales d'acide azoteux. »

— M. Daubrée présente à l'Académie, de la part de M. de Koninck, un ouvrage portant pour titre : *Faune du terrain carbonifère de la Belgique*.

— M. Ziégler adresse une Note intitulée : *Observations faites sur la floraison du seigle, provoquée par le contact de certaines substances*.

**Séance du 12 juillet.** — Observations de la comète *b* 1880 (Schaerble), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest); par MM. Tisserand et G. Bigourdan.

— Sur le pendule. Note de M. Faye au sujet de la communication de M. Govi.

— Observations sur la densité de vapeur de l'iode; par M. Berthelot. — « On admet, dans la théorie abstraite des gaz, que les gaz simples éprouvent à la fois un même accroissement d'énergie totale et un même accroissement de force vive de translation, lorsqu'ils subissent un même changement de température. Cette conception traduit les expériences des physiciens sur la chaleur spécifique des gaz (loi de Dulong et Petit), sur leur dilatation par la chaleur (loi de Gay-Lussac) et sur leur compressibilité (loi de Mariotte).

On conclut encore des deux dernières lois que la densité d'un gaz, c'est-à-dire le rapport entre le poids d'un volume donné de ce gaz et le poids du même volume d'air, pris à la même température et à la même pression, est constante en principe. Les écarts observés jusqu'ici avaient été attribués à des perturbations secondaires.

Ces trois lois n'ont été réellement démontrées que pour trois éléments (oxygène, hydrogène, azote); elles constituent la seule base scientifique sur laquelle repose la détermination physique des poids moléculaires et, par conséquent, la numération des atomes, dans les théories actuelles.

Au cas où ces lois cesseraient d'être vraies pour certains éléments, la définition physique des poids moléculaires de ces éléments et celle du nombre de leurs atomes deviendraient de pures conventions.

Or, j'ai déjà fait observer que les expériences de MM. Kundt et Warburg, sur la vitesse du son dans le gaz mercuriel, étaient inconciables avec l'ensemble des trois lois fondamentales rappelées plus haut (1).

Les expériences de M. V. Meyer sur la décroissance de la densité gazeuse de l'iode et des éléments halogènes, sous pression constante, mais à des températures fort écartées les unes des autres, sont encore plus contraires aux lois admises. Ces expériences sont confirmées d'ailleurs et étendues par celles que M. Troost vient d'exécuter sur le même corps, à une température constante, mais sous des pressions diverses et faibles, avec la grande précision qui caractérise ce savant.

Ainsi la variation de la force vive de translation des molécules d'iode gazeux, sous l'influence de températures très-élevées ou de pressions très-faibles, surpasse de beaucoup la même variation observée dans les mêmes conditions sur les molécules d'air. Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, établies seulement sur trois gaz simples, ne sont donc applicables ni à l'iode ni aux autres éléments halogènes.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IX, p. 427.

C'est ici le lieu de rappeler que la loi des chaleurs spécifiques n'est pas davantage applicable à ce groupe d'éléments; car les chaleurs spécifiques du chlore et du brome gazeux surpassent d'un quart celles des autres gaz simples, et cela entre la température ordinaire et 200 degrés, températures auxquelles aucune dissociation n'est admissible.

Il en résulte que l'accroissement de l'énergie totale des gaz halogènes avec la température surpasse celui des trois autres gaz simples étudiés jusqu'ici (azote, oxygène, hydrogène), aussi bien que l'accroissement de la force vive de translation : ces deux ordres d'effets semblent corrélatifs.

La diminution de densité de l'iode gazeux étant progressive d'ailleurs, il en est de même de l'accroissement de la force vive de translation, et il n'est permis, comme M. Troost le fait observer très-judicieusement, d'en tirer aucune conclusion correcte, relativement à la variation du nombre des molécules. Ce genre de raisonnement devient arbitraire, du moment où le poids de la molécule de l'iode, envisagée soit à une haute température, soit à une faible pression, échappe aux anciennes définitions.

Une seule loi demeure applicable aux éléments avec un caractère absolu et universel : c'est l'invariabilité des rapports de poids suivant lesquels les éléments se combinent entre eux, c'est-à-dire la notion même des équivalents. C'est aujourd'hui le seul fondement inébranlable de la science chimique. »

— Sur la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et des cyanures; par M. Berthelot.

— Des densités de vapeur du sélénium et du tellure; par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost.

— Sur l'étiologie du charbon; par M. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux. Nous publierons ce Mémoire *in-extenso* dans un prochain numéro.

Voici, en attendant, un aperçu de ce Mémoire fort remarquable et tout à fait inattendu :

« Il résulte des recherches de M. Pasteur, que le charbon est transmis par des organismes figurés qui se produisent par la désagrégation spontanée des bactéridies découvertes par M. Davaine. A la mort de l'animal infecté, la décomposition amène la destruction de ces organismes et la transmission n'est plus possible. Mais il en est tout autrement si l'animal est enterré. Le milieu où il gît, saturé de gaz non oxygéné, reproduit les conditions des liquides de culture, et les corpuscules qui résultent de la désagrégation du microzoaire peuvent conserver pendant des mois et des années leur faculté de vivre et de transmettre la maladie. On les rencontre d'ailleurs en abondance à la surface du sol au-dessus des sépultures d'animaux enterrés et M. Pasteur s'est assuré qu'ils sont amenés à l'air par les vers de terre, dont les déjections terreuses et cylindroïdes, bien connues de tout le monde, sont remplies de ces microbes. La conclusion du savant expérimentateur est que l'affection charbonneuse disparaîtra absolument dès qu'on voudra, la destruction de l'agent de transmission étant chose facile dans l'état actuel de la science. »

Ces révélations sont un argument décisif pour décider la question de l'incinération des corps. M. Pasteur, on le voit, rend chaque jour de nouveaux services à la science et à l'humanité, et nous croyons que c'est lui donner un témoignage de grande sympathie et de reconnaissance en demandant que deux croix de la Légion d'honneur soient données à ses deux vaillants collaborateurs MM. Chamberland et Roux.

— Ammoniaque de l'air et des eaux. Note de M. Albert Levy. — « Bien que les analyses individuelles de l'azote ammoniacal des pluies (eaux météoriques) recueillies dans les différents quartiers de Paris donnent chaque jour des nombres assez différents les uns des autres, les moyennes mensuelles, et à plus forte raison les moyennes annuelles, donnent des résultats sensiblement identiques.

Cette constance des moyennes, qui ressort également de mes analyses faites en 1876 et en 1877, se retrouve également encore dans les résultats obtenus depuis le 1er janvier de cette année.

Je ferai remarquer encore la régularité avec laquelle la quantité d'azote ammoniacal décroît, d'un mois à l'autre, en passant de la saison froide à la saison chaude. Le mini-

mum dans toutes les stations apparaît au mois de juillet. (Janvier, $1^{mgr}.35$ par litre d'eau — juillet, $0^{mgr}.93$.)

C'est également dans la saison chaude, en juillet et en août, que les eaux potables qui alimentent Paris contiennent le moins d'ammoniaque, c'est en décembre qu'apparaît le maximum. ($0^{mgr}.21$ en juillet, $0^{mgr}.27$ en décembre.)

Contrairement à ce qu'on obtient pour les eaux météoriques, c'est dans la saison chaude que l'azote ammoniacal paraît le plus abondant dans l'air. Ainsi, en 1878-1879, on obtient en hiver une moyenne de $1^{mgr}.68$, tandis qu'en été la moyenne d'azote ammoniacal a été de $2^{mgr}.09$ pour 100 mètres cubes d'air.

— Alternance des générations chez quelques urédinées. Note de M. Max. Cornu.

— Nouveaux théorèmes sur l'équation indéterminée $ax^4 + by^4 = z^2$. Note du P. Pepin.

— Sur quelques remarques relatives à l'équation de Lamé. Note de M. Escary.

— Nouvelle méthode pour déterminer la longueur du pendule simple. Note de M. G. Govi, présentée par M. Faye.

— Méthode synthétique rapide pour établir les formules fondamentales relatives aux changements d'état. Note de M. C. Viry, présentée par M. Tresca.

— Sur la constitution de la matière et l'état ultra-gazeux. Extrait d'une lettre adressée par M. Crookes à M. Dumas. — « On m'a bien souvent demandé de donner corps à l'opinion avancée par moi que la matière pouvait se présenter sous un quatrième état : à l'état ultra-gazeux, et beaucoup d'hommes de science doutent encore que la matière puisse exister par delà l'état gazeux.

Expliquons d'abord, pour coordonner ces faits, ce qu'est la matière sous les trois états : solide, liquide, gazeux.

1° *Solides.* — Ils se composent de molécules discontinues, séparées les unes des autres par des interstices relativement grands, on peut même dire énormes, si on les compare au diamètre du noyau central que nous appelons *molécule.* Ces molécules, formées elles-mêmes d'atomes, sont régies par certaines lois (forces), entres autres l'attraction et le mouvement. L'attraction, quand elle s'exerce à des distances sensibles, s'appelle *gravitation;* elle prend le nom d'*adhésion* ou de *cohésion* lorsque ces distances sont moléculaires.

Cette force de cohésion est contre-balancée par les mouvements propres des molécules elles-mêmes, mouvements qui, variant en raison directe de la température, augmentent ou diminuent d'étendue suivant que la température s'élève ou s'abaisse. Les molécules des corps solides ne se déplàcent pas, mais elles conservent une adhésion et leur position reste fixe dans leurs centres d'oscillation.

Il s'ensuit que l'état solide, que nous avons l'habitude de considérer comme l'état par excellence de la matière, n'est que l'effet produit sur nos sens par les mouvements des molécules simples sur elles-mêmes.

2° *Liquides.* — La force de cohésion y est très-réduite, et l'adhésion, ou la fixité de position des centres d'oscillation des molécules, est anéantie. Les liquides étant artificiellement chauffés, les mouvements intermoléculaires augmentent en proportion de l'élévation de températnre jusqu'à ce qu'enfin la cohésion soit vaincue; alors les molécules s'échappent dans l'espace avec une vélocité inouïe.

Les liquides possèdent la propriété de viscosité, c'est-à-dire qu'ils offrent une certaine résistance au passage des corps solides; mais, malgré cela, ils ne peuvent pas toujours résister à leur action, quelle qu'en soit la faiblesse, si elle devient persistante.

3° *Gaz.* — Leurs molécules s'envolent dans toutes les directions imaginables, avec des collisions continuelles et des vitesses rapides variant constamment, si l'espace libre qu'elles parcourent est suffisamment étendu pour qu'elles soient affranchies de la force de cohésion. Étant libres de circuler, les molécules exercent une pression dans toutes les directions, et, si la gravitation n'existait pas, elles s'envoleraient dans l'espace. L'état gazeux se maintient tant que les chocs moléculaires continuent à être presque infinis en nombre et d'une irrégularité inconcevable.

Le même raisonnement s'applique à deux ou plusieurs molécules contigües, pourvu que leurs mouvements soient arrêtés ou contrôlés de telle sorte qu'aucun choc entre elles ne soit possible ; et en supposant même que cette agrégation de molécules simples, hors d'état de s'entre-choquer, soit transportée en bloc d'une partie de l'espace à une autre, le mouvement ainsi produit ne saurait leur conférer la propriété de gaz. Un vent moléculaire peut toujours être considéré comme représentant des molécules simples, de même que la décharge d'une mitrailleuse consiste en projectiles isolés.

4° *État ultra-gazeux ou radiant.* — La matière présente alors le résultat définitif de l'expansion gazeuse. Par suite d'une grande raréfaction, le parcours libre des molécules est rendu tellement long que les chocs dans un temps donné peuvent être négligés par rapport aux non-rencontres. Dans ce cas, la molécule moyenne peut obéir à ses mouvements et lois propres sans entrave ; et si la distance moyenne des chocs est comparable aux dimensions du contenant, les propriétés qui constituent la gazéité se réduisent au minimum : la matière alors passe à l'état ultra-gazeux.

Mais le même état de choses se produirait si, par un moyen quelconque, nous pouvions agir sur une certaine quantité de gaz, et amener par quelque force étrangère de la régularité dans les collisions désordonnées de ses molécules, en les contraignant à prendre un mouvement rectiligne méthodique.

En conséquence, l'état gazeux dépend avant tout de collisions. Un espace donné contient des milliers et des milliers de molécules qui se meuvent rapidement dans toutes les directions, chaque molécule ayant des milliers de rencontres par seconde. Dans un tel cas, la distance moyenne des chocs des molécules entre elles est excessivement minime si on la compare aux dimensions du réceptacle qui les contient, et l'on peut observer les propriétés qui constituent l'état gazeux ordinaire de la matière, lequel dépend de collisions constantes.

Quel est donc l'état de ces molécules? Considérons une molécule isolée dans l'espace : est-elle solide, liquide ou gazeuze ? Solide, elle ne peut pas l'être, parce que l'idée de solidité suppose certaines propriétés qui n'apparaissent pas dans la molécule isolée. En effet, une molécule isolée est une entité inconcevable, que nous cherchions, comme Newton, à la considérer comme un petit corps sphérique dur, ou avec Boscovitch et Faraday à la regarder comme un centre de force, ou avec sir William Thomson à l'accepter comme un atome tourbillonnant. Mais, si la molécule individuelle n'est pas solide, à plus forte raison ne saurait-elle être regardée comme liquide ou gazeuse, car, bien plus que l'état solide, ces états sont dus à des collisions intermoléculaires. Les molécules simples, par conséquent, doivent être classées à part comme étant dans un état distinct.

J'ai démontré que cela a lieu dans le phénomène qui cause les mouvements du radiomètre, et j'ai rendu ces mouvements visibles dans mes dernières recherches sur la décharge négative dans les tubes à vides. Dans le premier cas, le noir d'ivoire échauffé, dans le second le pôle négatif électriquement excité donnent la force majeure qui change totalement ou en partie, en mouvement rectiligne les vibrations jusqu'alors irrégulières dans toutes les directions. Je considère les molécules comme présentant les conditions de la matière radiante, dès que les mouvements irréguliers qui constituent l'essence de l'état gazeux ont été remplacés par un mouvement rectiligne.

Entre le troisième et le quatrième état, il n'existe pas de ligne nette de démarcation, pas plus qu'il n'en existe entre les solides et les liquides ou les liquides et les gaz ; ils se confondent insensiblement l'un dans l'autre.

Dans le quatrième état, les propriétés de la matière qui existent même dans le troisième peuvent être démontrées directement, tandis que, dans l'état gazeux, elles ne peuvent l'être qu'indirectement, par viscosité ou autrement.

Les lois ordinaires qui régissent les gaz sont une simplification des propriétés de la matière dans le quatrième état ; une telle simplification n'est possible que quand la distance moyenne des chocs des molécules est petite comparativement aux dimensions du contenant. Pour simplifier, nous ferons abstraction des molécules simples, et nous supposerons

une matière continue, dont les propriétés fondamentales, telle que la pression variable selon la densité, et ainsi de suite, sont déjà connues par l'expérience. Un gaz n'est rien autre chose qu'un assemblage de molécules considéré à un point de vue simplifié. Lorsque nous nous occupons de phénomènes dans lesquels nous sommes forcés de tenir compte des molécules individuelles, il ne faut plus regarder cet assemblage comme gaz.

Ces données nous conduisent à une autre considération bien curieuse. La molécule, intangible, invisible, difficilement concevable, est la seule vraie matière, et ce que nous appelons matière n'est ni plus ni moins que l'effet produit sur nos sens par le mouvement des molécules, ou, comme le dit John Stewart Mill, « une possibilité permanente de sensation. » Il n'y a pas plus de raison pour représenter comme matière l'espace parcouru par des molécules en mouvement qu'il n'y en aurait à considérer comme du plomb l'air traversé par une balle de fusil. Ce point de vue une fois admis, il s'ensuit que la matière n'est qu'un mode de mouvement. A la température du zéro absolu, tout mouvement intermoléculaire disparaîtrait, et, s'il est vrai qu'il resterait encore *un je ne sais quoi* conservant des propriétés d'inertie et de poids, la matière, telle que nous la connaissons, cesserait d'exister. »

— Sur les lampes monochromatiques; par M. L. Laurent.

— Effets téléphoniques résultant du choc des corps magnétiques. Note de M. Ader, présentée par M. Th. du Moncel.

— Sur les composés fluorés de l'uranium. Note de M. A. Ditte.

— Sur le poids atomique et sur quelques sels caractéristiques du scandium. Note de M. L.-F. Nilson, présentée par M. Berthelot. — « Le poids atomique du scandium est égal à 44; c'est celui que M. Mendéleeff a attribué à l'élément prédit *ékabore*; les découvertes du scandium et du gallium confirment les spéculations de ce savant (1), qui a su prédire l'existence de ces éléments et en déterminer d'avance les propriétés principales. La chaleur et le volume moléculaire de la terre et du sulfate de scandium font de la scandine comme un membre intermédiaire entre la glucine et l'yttria.

La scandine $Sc^2O^3$ est une poudre très-légère, infusible, blanche, ressemblant à la glucine ou à la magnésie. Densité : 3.864. Elle se dissout assez facilement à l'aide de l'ébullition dans les acides nitrique et chlorhydrique concentrés. A froid, elle n'est pas attaquée et elle ne se dissout que très-lentement au bain-marie; le sulfate s'obtient par des évaporations réitérées avec l'acide sulfurique.

Les solutions des sels neutres ont au premier moment une saveur douce qui devient immédiatement fort astringente.

La scandine n'est pas volatile et ne communique à la flamme aucune coloration; mais le chlorure donne un spectre très-brillant par l'étincelle électrique. L'*hydrate*, fort volumineux et gélatineux, ressemble tout à fait aux hydrates des autres terres rares.

— Action ultime du brome sur l'acide malonique : bromoforme. Note de M. E. Bourgoin, présentée par M. Berthelot.

— Sur l'éthérification de l'acide sulfurique. Note de M. A. Villiers, présentée par M. Berthelot.

— Sur la ponte du *Pleurodeles Waltlii*. Note de M. L. Vaillant, présentée par M. Blanchard.

— Des glandes salivaires chez les Odonates (insectes névroptères). Note de M. N. Poletaieu, présentée par M. Blanchard.

— De l'action des températures élevées et humides, et de quelques substances chimiques (benzoate de soude, acide benzoïque, acide sulfureux) sur la germination. Note de M. E. Heckel, présentée par M. Duchartre.

— De l'action de la strychnine à très-forte dose sur les mammifères. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian. — On sait que la strychnine est un poison qui, à la dose

(1) Voir le Mémoire de M. Mendeleeff, juillet 1879, *Moniteur scientifique*.

de 0gr.002 à 0gr.003, tue rapidement un chien de moyenne taille. M. Rosenthal a montré qu'en pratiquant la respiration artificielle, on diminue les convulsions strychniques et qu'on atténue les effets du poison, de telle sorte qu'il faut une dose double pour produire la mort.

Or, j'ai constaté qu'avec la respiration artificielle on pouvait, sans produire la mort immédiate de l'animal, lui faire absorber une dose cent fois plus forte de strychnine (soit, par exemple, 0gr.5 de chlorhydrate de strychnine à un chien de 10 kilogrammes). On peut alors observer des phénomènes tout à fait différents de ceux que produit la strychnine à faible dose. C'est, en quelque sorte, un nouveau poison dont les effets sont intéressants à étudier.

Quand la quantité de strychnine absorbée a été très-forte, on peut constater que le pneumogastrique agit à peine sur le cœur. Mais, pour que cet effet soit obtenu, il faut que la dose dépasse 0.05 (par kilogramme). Les muscles conservent leur excitabilité normale; quant aux nerfs moteurs, quoique leur action sur les muscles soit très-diminuée, je n'ai jamais pu constater son abolition complète.

Il semble donc que l'absence complète de mouvements spontanés ou réflexes soit due plutôt à l'abolition des fonctions de la moelle qu'à la perte de fonctions des nerfs moteurs et des plaques motrices terminales. L'animal est dans un état analogue à celui d'un animal chloralisé ou alcoolisé. Ainsi, la strychnine à très-forte dose agit un peu comme le curare et un peu comme le chloral.

On ne peut malheureusement espérer avoir dans la respiration artificielle un moyen héroïque de combattre les empoisonnements par la strychnine. En effet, à mesure que la dose diminue, par élimination du poison, les phénomènes cardiaques (affaiblissement du cœur et syncope) s'accentuent, et la mort survient par arrêt du cœur. Toutefois, comme la prolongation de la vie, ne fût-ce que pour quelques heures, est une indication formelle, je pense qu'en présence d'un empoisonnement grave par la strychnine, il sera absolument nécessaire de recourir à la respiration artificielle, et de la faire énergiquement par la trachée ouverte.

Avec la strychnine monochlorée, ces phénomènes sont plus nets. L'étude physiologique de cette substance permet de mieux connaître le mode d'action de la strychnine : j'y reviendrai prochainement. »

— Altérations des tubes nerveux des racines nerveuses antérieures et postérieures, et des nerfs cutanés, dans un cas d'ichthyose congénitale généralisée. Note de M. H. Leloir, présentée par M. Vulpian.

— De l'immunité pour le charbon, acquise à la suite d'inoculations préventives. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley. — « Les nombreuses expériences que j'ai faites dans ces dernières années sur la maladie charbonneuse m'ont démontré que la bactéridie, lorsqu'elle est introduite dans l'économie des animaux aptes à contracter le charbon, ne s'y trouve pas dans des conditions absolument normales, quoique son développement se fasse toujours, dans les races françaises du mouton et chez le lapin, d'une façon suffisante pour entraîner la mort. Elle végète néanmoins péniblement, et l'on peut en donner comme preuve qu'elle n'arrive jamais, dans les tissus ou les liquides d'un animal, à parcourir la période complète de son développement : *elle n'y donne jamais de spores, sa multiplication se fait toujours par une division du mycélium.*

D'un autre côté, certains animaux ne contractent jamais le charbon, quoique leurs conditions de vie paraissent semblables à celles des espèces qui le prennent avec la plus grande facilité : tel est le porc. Enfin, d'autres animaux deviennent facilement charbonneux dans leur jeunesse et perdent cette faculté dans l'âge adulte ou dans la vieillesse; telles sont les espèces du chien, du cheval, de l'âne, chez lesquels les jeunes sujets succombent toujours à l'inoculation, tandis que, plus tard, un grand nombre résistent.

M. Chauveau a même démontré que, dans une race de moutons d'Algérie, le plus grand nombre des sujets est réfractaire à l'infection bactéridienne.

Ces diverses observations m'ont donné l'idée de chercher à mettre l'organisme dans des

conditions telles que la bactéridie n'y trouve plus les conditions de son développement, et j'ai fait de nombreuses expériences dans ce but. Après des essais infructueux, je suis enfin arrivé, avec un moyen d'une grande simplicité, à empêcher la bactéridie de se multiplier chez les jeunes chiens et chez le mouton ; en d'autres termes, je puis vacciner actuellement des moutons qui résistent aux inoculations et aux injections intra-vasculaires de quantités considérables de bactéridies ; que ces bactéridies soient à l'état de spores et obtenues par culture, ou qu'elles soient à l'état d'articles courts, comme on les trouve dans le sang des animaux qui viennent de mourir.

Voici le récit des expériences terminées jusqu'à présent et qui démontrent pleinement l'assertion que je viens de faire. »

Reste à connaître le procédé de vaccination qui est tenu secret, mais qui ne serait pas depuis longtemps un secret pour M. Colin, qui en réclame même la priorité. Voici, en effet, ce que M. Colin a répondu, dans la séance de l'Académie de médecine du 6 juillet dernier, page 675, à M. Bouley, qui annonçait les résultats ci-dessus de M. Toussaint :

« D'autre part, à quel propos M. Bouley vient-il citer le fait tout récent et inédit d'une brebis qui, soumise à des inoculations charbonneuses d'après des procédés non encore divulgués, ne contracte pas le charbon? On lui a confié ce fait à Toulouse, il y a quelques jours, sous le sceau du secret, comme si cela en valait la peine, et voilà qu'il l'annonce en pleine Académie.

J'ai depuis assez longtemps des faits de ce genre en grand nombre et que tous les élèves d'Alfort connaissent, puisque les expériences sont exécutées toujours devant un certain nombre d'entre eux, et que les sujets en demeurent sous les yeux de tous dans la grande salle des opérations. Depuis plusieurs années, je conserve des chiens et quelques lapins qui ont résisté à des inoculations charbonneuses, que je renouvelle de temps en temps pour voir si ces sujets acquièrent l'immunité à un degré quelconque. Depuis quatre à cinq mois, j'ai agneaux, brebis et béliers, qui résistent parfaitement à des inoculations d'intensité croissante. J'ai, notamment, un cheval alezan et un âne que je ne peux parvenir à tuer par le charbon. Ils ont eu le corps tout couvert de piqûres de lancettes. D'abord, ils ont résisté à une ou deux de ces piqûres, puis à cinq ou six, à dix à quinze. je finis par ne plus les compter. Les inoculations sont répétées presque toutes les semaines avec les sangs les plus virulents, pris avant la coagulation sur des sujets expirants ; lors des premières, il y avait un peu de fièvre, d'inappétence ; plus tard, les phénomènes de réaction étaient à peine accusés ; aujourd'hui, ils sont nuls.

Je cite ces faits dans la discussion actuelle, puisque je me vois menacé d'en perdre la priorité. Ils sont de notoriété à Alfort, même parmi les élèves de première année, qui, faute de connaître les termes de pathologie, disent : « Le charbon ne prend plus sur ce cheval, cet âne, ce chien, » etc.

Il m'est pénible d'avoir à faire des communications anticipées, incomplètes, pour sauvegarder ma priorité, etc. »

---

## SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

### Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 9 juin 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Durand, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Oscar Kœchlin, Jules Meyer, Nœlting, Prud'homme, Schæffer, G. Vaucher, Witz, Zurcher, Jeanmaire ; total : quatorze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La première question à l'ordre du jour est la révision du programme des prix.

1. Prix n° V. — L'albumine du sang décolorée devra non-seulement se vendre à un prix

inférieur à celui de l'albumine d'œufs, ne pas avoir perdu la propriété de se dissoudre complétement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, mais encore offrir en dissolution la même viscosité.

2. Le prix n° XVI sera libellé comme suit: Médaille d'argent pour un nouveau procédé de fixer par l'impression des couleurs d'aniline d'une manière plus complète que par l'albumine, le tannin et les arsénites.

3. Le prix n° XVIII subit un léger changement dans sa rédaction. La teneur en reste la même.

4. Les paragraphes n$^{os}$ 3 et 4 du développement du prix n° XXVIII sont supprimés.

5. Le prix n° XXXII est supprimé. Il est du reste du ressort du comité de mécanique.

6. Une faute d'impression est corrigée au prix n° XXXIII.

7. Le prix n° XXXV est rédigé de la manière suivante: Médaille d'honneur pour l'introduction dans l'industrie des matières colorantes de l'orseille préparées artificiellement.

Leur prix devra être inférieur à celui des extraits d'orseille du commerce.

*N.-B.* — MM. G. Vogt et A. Henninger ont déjà préparé, au moyen du toluène, l'orcéine artificielle.

8. Les développements du prix n° XXXVIII sont supprimés.

L'ordre du jour étant encore passablement chargé, le comité décide qu'il se réunira le lundi suivant, 14 juin, en séance extraordinaire.

La séance est levée à sept heures un quart.

Séance extraordinaire du 14 juin 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents: MM. Eugène Dollfus, Durand, Oscar Kœchlin, Horace Kœchlin, Nœlting, Stamm, Albert Scheurer, Schæffer, Gustave Schœn, Wehrlin, Witz, Zurcher, Jeanmaire; total: treize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Nœlting donne lecture de la traduction d'une lettre de M. Caro, adressée au comité de chimie, au sujet de la médaille décernée par la Société à M. Thomas Brooks, comme étant l'inventeur du procédé de fixation des couleurs au tannin par l'émétique.

L'auteur, après avoir fait une récapitulation des différentes patentes prises sur les moyens de rendre plus solides les couleurs fixées au tannin, met en parallèle les brevets pris le même jour par M. Th. Brooks, d'une part, et MM. Lloyd et Dale, d'autre part, et croit pouvoir conclure, d'après la teneur de ces brevets, que ce sont MM. Lloyd et Dale qui sont les véritables inventeurs du procédé couronné par la Société. MM. G. Schæffer et Eug. Dollfus sont chargés d'élucider la question.

Le prix suivant, proposé par M. Prud'homme, est adopté: Médaille d'argent pour un jaune franc se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

Il est donné lecture d'une Note de M. Ch. Brandt sur la préparation du sulfocyanate stannique par double décomposition entre le sulfocyanate de calcium et l'oxalate d'étain.

M. Nœlting veut bien se charger d'étudier ce corps qui n'a pas encore été préparé et qui trouvera un emploi considérable dans l'industrie des toiles peintes.

M. Eugène Dollfus donne lecture de quelques passages du rapport de M. Eugène Jacquet sur le travail de M. Schmid sur le jaune de cadmium.

M. Jacquet a fait cette observation intéressante que quelques grammes d'un sel de cadmium, ajoutés à une couleur au chromate de plomb, retardent considérablement la sulfuration de celui-ci pendant le vaporisage. Le travail de M. Jacquet sera lu à la prochaine séance.

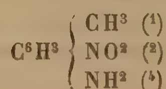
M. Nœlting communique une Note de M. Malowski sur des réactions permettant d'ana-

lyser facilement sur tissus les nouvelles matières colorantes. Ce travail est remis à M. Zurcher pour l'examiner.

Il présente ensuite au comité les premiers résultats d'un travail sur les crésylols nitrés, entrepris en commun avec M. de Salis. Les auteurs, en traitant le dérivé diazoïque de l'orthotoluidine par l'acide nitrique, ont obtenu un binitrocrésylol fusible à 86° centigrades et donnant des sels bien cristallisés de couleur jaune. Ce corps est différent des deux binitrocrésylols étudiés par MM. Martius et Wichelhaus, fusibles à 84 et 130 degrés ; mais il paraît être identique avec un troisième isomère découvert par M. Piccard, en petite quantité, dans un produit commercial appelé *substitut de safran* et constitué pour la majeure partie par le binitrocrésylol fusible à 84 degrés et fournissant des sels rouges.

M. Nœlting a, en outre, fait étudier par un de ses élèves, M. Venzaghi, l'action de l'acide nitrique sur le sulfate de paratoluidine dissous dans un très-grand excès d'acide sulfurique.

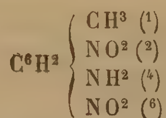
En traitant 1 molécule de paratoluidine dissoute dans quinze fois son poids d'acide sulfurique à froid, par 1 molécule d'acide nitrique dissous dans 5 parties d'acide sulfurique, on a obtenu facilement, et en grande quantité, l'orthonitroparatoluidine :



$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NO^2 \ (2) \\ NH^2 \ (4) \end{cases}$$

fusible à 78 degrés, la même qui se forme par réduction partielle du binitrotoluol.

En employant 2 molécules d'acide nitrique, il s'est formé la dorthonitroparatoluidine :



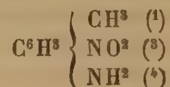
$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NO^2 \ (2) \\ NH^2 \ (4) \\ NO^2 \ (6) \end{cases}$$

fusible à 176 degrés et obtenue autrefois par réduction partielle du trinitrotoluol :

$$C^6H^2(CH^3)(NO^2)^3$$

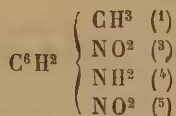
mais le rendement est moindre que pour le dérivé mononitré.

En nitrant la paratoluidine acétylée directement et décomposant les acétotoluidines nitrées par la potasse, MM. Beilstein et Kuhlberg avaient préparé jadis la méta- et la dimétanitroparatoluidine :



$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NO^2 \ (3) \\ NH^2 \ (4) \end{cases}$$

et :



$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NO^2 \ (3) \\ NH^2 \ (4) \\ NO^2 \ (5) \end{cases}$$

En présence d'un grand excès d'acide sulfurique, le groupe nitro se substitue donc à une autre place, dans la molécule du sulfate de toluidine, que lorsqu'il agit seul sur le dérivé acétylique de la même toluidine.

La séance est levée à sept heures un quart.

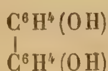
# COMPTES-RENDUS DES TRAVAUX ÉTRANGERS

Par M. E. Noelting.

## Sur l'action de la soude fondante sur le phénol et la synthèse de la phloroglucine

Par MM. L. Barth et J. Schreder.

Le phénol fondu avec la potasse caustique donne surtout des diphénols isomères :



Dans la fusion avec la soude, au contraire, il donne surtout des produits d'oxydation : la pyrocatéchine, la résorcine et la phloroglucine.

L'acide phényltrisulfureux $C^6H^3(SO^3H)^3$, d'après les recherches de M. Senhofer, ne donne pas dans la fusion potassique une trioxybenzine, mais seulement des acides phényloxybisulfureux $C^6H^3(OH)(SO^3H)^2$ ou phénylbioxysulfureux ; fondu avec la soude, au contraire, il fournit en abondance la phloroglucine. Ces observations sont d'autant plus intéressantes qu'elles montrent que la phloroglucine qu'on n'avait obtenue qu'en décomposant des matières végétales (morine, etc.) est bien un dérivé de la benzine, et qu'elles donnent le moyen de la préparer facilement.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t XII, p. 417.)

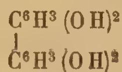
## Sur la transformation de la résorcine en phloroglucine.

Par MM. L. Barth et J. Schreder.

A la suite du précédent travail, les auteurs ont étudié l'action de la soude fondante sur la résorcine. En la traitant dans une capsule d'argent pendant vingt-cinq minutes environ par un excès de soude, dissolvant dans l'eau, acidulant, filtrant et reprenant à l'éther, on obtient de 60 à 70 pour 100 de phloroglucine.

C'est donc le meilleur mode de préparation de ce corps jusqu'ici très-rare.

En outre, il se forme une petite quantité de pyrocatéchine et très-peu d'un tétroxydiphényl :



fusible avec décomposition au-dessus de 250 degrés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 503.)

## Sur l'action de l'iode sur l'essence de térébenthine.

Par MM. K. Preis et B. Raymann.

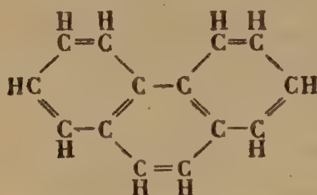
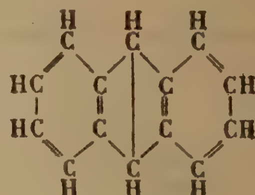
En chauffant l'essence de térébenthine en tube scellé avec la moitié de son poids d'iode vers 230-250 degrés, il se dégage, en ouvrant les tubes, de l'acide iodhydrique et des hydrocarbures de la série du méthane. Le résidu est constitué par un mélange de carbures parmi lesquels les auteurs ont pu isoler du toluol, du xylol (méta, peu de para), du pseudo-cumol, du mésitylène, très-peu de cymol et une matière $C^{11}H^{16}$.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 219.)

## Sur la constitution du phénanthrène.

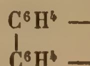
Par M. Gustave Schultz.

Dans leur travail classique sur l'anthracène et ses dérivés, MM. Græbe et Liebermann avaient donné comme probable l'une des deux formules suivantes :

Les recherches ultérieures ont démontré que la seconde expliquait le mieux toutes les réactions de cet hydrocarbure. La première, à son tour, fut attribuée au phénanthrène découvert peu après.

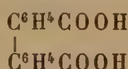
Les recherches de MM. Fittig et Ostermayer et de M. Græbe ont établi que le phénanthrène contient le radical bivalent diphénylène :



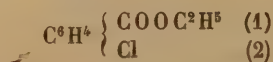
uni de telle manière à un autre radical bivalent :

que les deux atomicités libres de celui-ci saturent une valeur de chacun des deux noyaux benzoliques du diphénylène. Il restait à trouver à quel endroit avait lieu la réunion des deux noyaux, c'est-à-dire si le phénanthrène et ses produits d'oxydation, phénanthrène-quinone et acide diphénique et le fluorène et la diphénylène-kétone qui en dérivent étaient des combinaisons diortho, dimétha, dipara, orthopara, orthométa ou métapara. Diverses observations tendaient à démontrer que c'étaient des dérivés diortho ; l'auteur s'est efforcé d'apporter de nouvelles preuves à l'appui de cette opinion.

La tentative de faire la synthèse de l'acide diphénique :



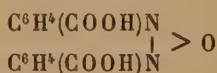
en traitant l'éther orthochlorobenzoïque :



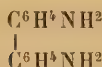
par le sodium, n'a pas abouti ; il ne se forme que de l'acide salicylique.

Plusieurs autres essais n'ont pas donné non plus le résultat désiré, mais l'auteur y est parvenu par une voie détournée en établissant l'identité de l'acide benzidinodicarbonique de M. Griess et de l'acide diamidodiphénique.

M. Griess, en traitant l'acide azoxybenzoïque :



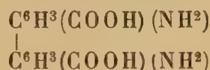
dérivé de l'acide métanitrobenzoïque, par l'étain et l'acide chlorhydrique, a obtenu un acide $C^{14}H^{12}N^2O^4$ qui, par distillation avec la baryte caustique, donne de la benzidine, et qui, d'après son mode de formation, analogue à celui de la benzidine :



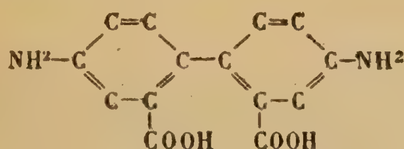
au moyen de l'azoxybenzol :

ou de l'azobenzol :

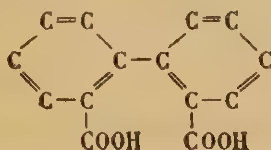
doit être considéré comme acide benzidinodicarbonique :



Comme la benzidine est, d'après les anciennes recherches de l'auteur, le diparadiamidodiphényl, cet acide doit avoir la constitution :



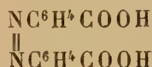
et l'acide diphénique ne peut-être que :



si on l'obtient en éliminant les deux groupes $NH^2$ de l'acide benzidinocarbonique de M. Griess, ou si en nitrant et amidant l'acide diphénique on retombe sur l'acide de M. Griess.

L'auteur a réussi à réaliser ces deux transformations :

I. — En traitant l'acide benzidinocarbonique préparé d'après les indications de M. Griess, ou bien au moyen de l'acide azobenzoïque :



successivement par l'acide nitreux et l'acide iodhydrique, on obtient un acide iodé, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, peu soluble dans l'eau, fondant à 262 degrés et répondant à la formule $C^{14}H^8I^2O^4$. Traité par l'amalgame, il se transforme en un acide $C^{14}H^{10}O^4$ qui est identique en tous points avec l'acide diphénique.

II. — Une comparaison détaillée de l'acide diamidodiphénique obtenu en réduisant l'acide dinitrodiphénique avec l'acide benzidinocarbonique a montré l'identité complète. Les deux corps concordent absolument dans leurs propriétés et se comportent de la même manière vis-à-vis de la chaux, de la baryte et de la chaux sodée, fournissant comme produit principal de la benzidine, et dans certaines circonstances particulières un diamidodiphényl isomère, fusible à 157 degrés.

Ainsi la constitution de l'acide diphénique se trouvant établie comme diortho, on ne peut plus avoir aucun doute sur celle de la phénanthrène, dont l'acide diphénique dérive par des réactions très-nettes ; il a sûrement la formule donnée au début de ce Mémoire.

(*Liebig's Annalen*, p. 196, Fig. I. *Chemischen Centralblatt*, 1879, Fig. 295.)

## EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

### Synthèse nouvelle de la désoxybenzoïne et du chrysène.

Par MM. Græbe et Bungener.

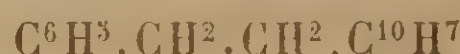
En faisant réagir le chlorure de l'acide phénylacétique $C^6H^5.CH^2.COCl$ sur la benzine en présence du chlorure de l'aluminium, on obtient facilement la désoxybenzoïne.

Le chlorure phénylacétique se prépare en triturant ensemble molécules égales d'acide phénylacétique et de pentachlorure de phosphore. On chauffe ensuite à 110-120 degrés en faisant passer un courant d'acide carbonique pour chasser l'oxychlorure du phosphore. Le résidu peu coloré constitue le chlorure presque pur qu'on emploie directement, car il se décompose à la distillation. On le mélange avec un excès de benzine et on introduit peu à peu du chlorure d'aluminium tant qu'il réagit encore. On verse ensuite le liquide foncé dans l'eau, on lave à la potasse et on obtient par distillation et cristallisation ultérieure dans l'alcool la désoxybenzoïne pure. La réaction se fait d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^5.CH^2.COCl}_{\text{Chlorure phénylacétique.}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} = HCl + \underbrace{C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^5}_{\text{Désoxybenzoïne.}}$$

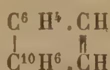
Les mêmes auteurs sont arrivés à une synthèse du chrysène qui fixe la formule de cet intéressant hydrocarbure.

En faisant réagir le chlorure phénylacétique sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium, on obtient la benzyl-naphtyl-kétone $C^6H^5.CH^2.CO.C^{10}H^7$. Celle-ci, réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore à 150-160 degrés, donne le carbure :



$$C^6H^5.CH^2.CH^2.C^{10}H^7$$

lequel, dirigé en vapeur à travers un tube chauffé au rouge, perd 4 atomes d'hydrogène et fournit du chrysène dont la formule est, en conséquence :



$$\begin{array}{l} C^6H^4.CH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6.CH \end{array}$$

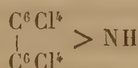
---

### Sur les dérivés chlorés du carbazol.

Par M. W. Knecht.

En traitant le carbazol en suspension dans l'acide acétique, le liquide devient bleuâtre, jaunâtre, verdâtre, enfin rouge. Si l'on interrompt alors la réaction, on obtient le trichlorocarbazol, aiguilles blanches fusibles à 185 degrés, ni distillable, ni sublimable sans décomposition. En continuant l'action pendant dix à douze heures jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé, il se forme le dérivé hexachloré, fondant à 225 degrés, se décomposant à la distillation.

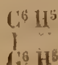
Le pentachlorure d'antimoine, au bain-marie, fournit le dérivé octochloré :



$$\begin{array}{l} C^6Cl^4 \\ | \\ C^6Cl^4 \end{array} > NH$$

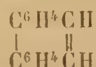
fusible à 285 degrés, distillant et se sublimant sans décomposition. En chauffant avec le pentachlorure en tube scellé graduellement jusqu'à 250-260 degrés, et traitant entre temps par le chlore gazeux, on obtient comme produit final la perchlorobenzine $C^6Cl^6$, et non le perchlorodiphényl $C^{12}Cl^{10}$.

MM. Merz et Weith avaient émis l'opinion que tous les corps contenant le groupement diphénylique :



$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

donnaient par chloruration à outrance le perchlorodiphényl. Comme le phénanthrène, à qui l'on donne habituellement la formule :



fournit de la perchlorobenzine, ils supposèrent qu'il ne contenait pas le groupement diphénylique et leur assignèrent la constitution :

qui ne rend pas si bien compte de ses réactions. Les expériences de M. Knecht montrent que la loi de MM. Merz et Weith n'est pas générale, attendu que le carbazol, qui renferme sûrement le groupement diphénylique, donne aussi la perchlorobenzine. Il n'y a donc pas de raison pour abandonner l'ancienne formule du phénanthrène.

### Sur un nouvel hydrate de fer.

Par M. C. Græbe.

M. Græbe a reçu de la *Badische Anilin und Sodafabrik* une substance cristalline, rougeâtre, qui s'était déposée dans des vases en fonte dans lesquels on avait fondu de la potasse. Elle appartient au système hexagonal, possède les propriétés optiques de l'hématite, et la composition d'un oxyde de fer hydraté $Fe^2O^4 H^2$. Sa densité est égale à 2.93, tandis que celle de l'hématite ($F^2O^3$) est de 5 à 6, et celle de la goethite, qui a la même composition $Fe^2O^4H^2$, mais qui cristallise dans le système orthorhombique, est égale à 3.6. Cet hydrate de fer est donc différent des minerais naturels, peut-être est-elle identique avec l'hydrate obtenu par M. Roussin au moyen des nitroprussiates.

## SUR LES MATIÈRES COLORANTES ET LE GLUCOSIDE DE LA GRAINE DE PERSE

Par C. Liebermann et O. Hoermann (1).

Les matières colorantes du quercitron, de la graine de Perse et du bois jaune, quoique ayant une importance pratique médiocre, présentent un grand intérêt théorique à cause de la grande ressemblance de propriétés chimiques qu'elles présentent, bien qu'elles proviennent de plantes très-différentes. Cette ressemblance, qui se retrouve à un degré élevé dans leurs produits de décomposition, a même fait admettre à tort leur identité. Traitées par la potasse fondante, ces matières colorantes donnent des produits de décomposition en relation avec le groupe tannique (acide quercétique, protocatéchique et phloroglucine) et semblent en être des produits de condensation. On pourrait peut-être admettre que, de la même manière que les acides phénols donnent des produits de condensation appartenant à la série de l'anthraquinone, une autre espèce de condensation des corps du groupe tannique conduirait au groupe des matières colorantes jaunes en question. Il nous a paru avant tout nécessaire de soumettre ces colorants à une étude approfondie pour expliquer les contradictions qu'on trouve dans la biobligraphie de ces composés dont nous allons donner un extrait.

Fleury (2) a, le premier, décrit une matière colorante jaune, provenant des graines de Wegedorn (*Rhamnus cathartica*) (1842).

Un an plus tard, Kane (3) publie un travail assez complet sur la matière colorante des

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXCVI, p. 299 et suiv. — Analyse par M. G. de Béchi.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XXVI, p. 226.

(3) *Philosophical Magazine*, t. XXIII, p. 3, et *Jahresbericht* de Berzélius, t. XXIV, p. 506.

graines jaunes de Perse, provenant du Rhamnus tinctoria. Il trouva dans des espèces non complétement mûres une substance, la chrysorhamnine, formant des aiguilles d'un jaune d'or susceptibles de s'oxyder à l'air en donnant la xanthorhamnine contenue dans le produit mûr.

La chrysorhamnine de Kane n'a jamais été décrite par d'autres auteurs ; c'était probablement de la rhamnine. Quant à sa xanthorhamnine, c'était un produit impur, identifiable toutefois avec une substance obtenue ensuite.

Gellatly (1) obtint, en 1858, de la xanthorhamnine pure, provenant des graines de Perse de l'espèce « tinctoria ».

Les données analytiques s'accordent avec celles de Kane et de presque tous les autres observateurs ; sa formule de la xanthorhamnine est $C^{46}H^{56}O^{28}$. Gellatly démontra, en outre, que la xanthorhamnine est un glucoside, en la scindant par l'acide sulfurique dilué en rhamnine insoluble et en glucose ; ce fait avait été indiqué également par Persoz dans son traité sur l'impression des tissus (1.547).

L'hypothèse de l'identité de la xanthoramnine avec de la quercitrine et de la rhamnétine avec la quercétine énoncée par Hlasiwetz (2), a été démontrée inexacte par Bolley (3), Schützenberger (4) et nous-mêmes.

Schützenberger et Bertèche (5) donnèrent ensuite à la rhamnétine la formule $C^{12}H^{10}O^{5}$ ou un multiple de celle-ci.

Le travail de Lefort (6) qui parut ensuite, ne fit que compliquer l'histoire de ces matières colorantes. D'après lui, toutes les espèces de graines de Perse renferment des quantités considérables de deux matières colorantes, une insoluble dans l'eau, qu'il nomme *rhamnégine*; l'autre insoluble dans ce liquide, c'est la *rhamnine*. La première correspond, d'après la description de Lefort, à la xanthorhamnine, la seconde se produit au moyen de la première par l'action des acides dilués et ne pourrait donc être autre chose que de la rhamnétine, tandis que Lefort prétend que la rhamnégine se transforme en rhamnine, sans élimination de sucre, c'est-à-dire par simple transposition moléculaire. Il donne aux deux matières colorantes la même formule, savoir : $C^{12}H^{12}O^{5} + 2H^{2}O$.

En 1868, Schützenberger (7) publia sur ce chapitre un travail plein de mérite, où il confirme les résultats de Gellatly sur la xanthorhamnine et contredit ceux de Lefort sur la rhamnégine, en isolant le sucre du glucoside pour lequel il conserve toutefois le nom de *rhamnégine*.

Schützenberger a exécuté plusieurs analyses du glucoside et de ses dérivés, dont les résultats s'accordent avec nos propres recherches. Il admet, en outre, l'existence de deux glucosides isomères, $\alpha$ et $\beta$, qui donnent naturellement deux rhamnétines isomères, différemment solubles dans l'alcool.

Citons encore pour Mémoire le travail de Stein (8) sur les corps contenus dans la graine de Perse.

Les données sur le sucre produit par la décomposition du glucoside de la graine de Perse sont tout à fait contradictoires. Suivant les uns, c'est du glucose (Gellatly); suivant d'autres, c'est un sirop épais, incristallisable, fort déliquescent et hygroscopique (Schützenberger).

D'après ce dernier, il répond à la formule $C^{6}H^{14}O^{6}$, perd à 100 degrés 1 molécule d'eau, est dextrogyre ($\alpha_r \pm 17°.8$) et réduit la liqueur de Fehling. La levûre est sans action sur

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1858, p. 475.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CXII, p. 107.
(3) *Annalen der Chemie*, t. CXV, p. 54.
(4) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XV, p. 118.
(5) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 456.
(6) *Comptes-rendus*, t. LXIII p. 840 et 1081.
(7) *Annales de chimie et de physique*, t. XV, p. 118, et *Bulletin de la Société chimique*, 1868, t. X, p. 179.
(8) Stein. *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 97, et t. CVI, p. 1.

lui. Nous montrons plus loin que le sucre du glucoside des graines de Perse n'est autre chose que de l'isodulcite, corps bien cristallisé, obtenu autrefois de la quercitrine par Hlasiwetz et Ffaundler (1).

Nous allons maintenant décrire les résultats de nos propres recherches, tout en faisant remarquer que nous avons dû étudier de nouveau tous les dérivés déjà anciennement décrits, ayant trouvé que le sucre du glucoside présentait des propriétés très-différentes dans la matière obtenue par Schützenberger.

Nous avons opéré sur 10 kilogrammes de matière, provenant du *Rhamnus infectorius*, d'âges différents, qui ont montré toutefois exactement les mêmes propriétés, d'où l'on peut à bon droit conclure que toutes les qualités de graines renferment primitivement la même substance.

Pour extraire le glucoside, on traite à l'ébullition et au réfrigérant ascendant pendant dix heures, 1 partie de graine réduite en poudre grossière avec 3 parties d'alcool à 85 pour 100. On filtre à chaud, presse le résidu et on réunit la solution au liquide filtré. Le résidu contient des résines, à côté d'un peu de glucoside et de matière colorante libre, qui doit être de la rhamnétine. L'extrait alcoolique, coloré fortement en brun, est abandonné au repos dans un endroit frais; il se dépose une masse visqueuse brune de glucoside impur; les eaux-mères décantées et traitées de même à plusieurs reprises, finissent par déposer une matière jaune clair en forme de choux-fleurs, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. En traitant chaque fois 3/4 de kilogramme de graines, on en obtient, en moyenne, 50 grammes de glucoside pur et 40-45 grammes impur, de manière que la graine de Perse contient de 12 à 13 pour 100 de glucosides colorants.

Le glucoside pur ainsi obtenu est identique avec la xanthorhamnine de Gellatly et l'$\alpha$-rhamnégine de Schützenberger. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine.

Pour l'obtenir en jolies aiguilles, on ajoute de l'alcool et de l'éther à une solution aqueuse, de manière à avoir une liqueur limpide; la xanthorhamnine cristallise par l'évaporation lente de l'éther. La substance se décompose assez facilement au-dessus de 130 degrés; elle se colore en jaune plus foncé et n'est plus dissoute que partiellement par l'eau.

Nous croyons, d'après nos analyses, devoir remplacer la formule de Schützenberger $C^{24}H^{32}O^{14}$ par $C^{48}H^{66}O^{29}$, qui explique également bien les réactions du glucoside auquel nous conserverons le nom de *xanthorhamnine*.

Cristallisée dans l'alcool, la xanthorhamnine semble contenir 2 molécules d'alcool de cristallisation, comme le démontre du reste l'expérience et la perte de poids qui a lieu par la dessiccation.

La xanthorhamnine se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune, sans que le glucoside soit décomposé, car la solution reste claire par addition d'un acide. L'acétate de plomb, en présence d'un peu d'ammoniaque, donne un magnifique précipité orange. Le nitrate d'argent est réduit par une solution ammoniacale de xanthorhamnine; le chlorure ferrique colore la solution en brun foncé. A chaud, la liqueur de Fehling est réduite.

Le sel de potassium de la xanthorhamnine correspond, d'après l'analyse, à la formule $C^{48}H^{62}O^{29}K^{4}$.

La xanthorhamnine teint les tissus mordancés en donnant avec le fer et l'alumine des laques insolubles; le pouvoir colorant est toutefois beaucoup plus faible que pour la matière colorante libre, la rhamnétine, qui est le principe actif utilisé en teinture; en effet, le glucoside se décompose dans la solution aqueuse des graines de Perse.

*Transformations de la xanthorhamnine.* — La xanthorhamnine est décomposée facilement à chaud par l'acide sulfurique étendu; la solution claire à froid se trouble rapidement, et il se dépose un précipité cristallin jaune citron. Le liquide possède maintenant un pouvoir

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 362.

réducteur énergique, le glucoside s'est donc décomposé en sucre et en matière colorante jaune, insoluble, identique avec la rhamnétine de Gellatly.

Les meilleures proportions à employer sont, pour 100 grammes de xanthorhamnine, 700 grammes d'eau et 30 grammes d'acide sulfurique, qu'on étend avec deux fois son poids d'eau ; on chauffe au bain-marie pendant une ou deux heures. 100 grammes de xanthorhamnine donnent, en moyenne, 42 grammes de rhamnétine, résultat qui s'accorde avec ceux obtenus par Schützenberger et Gellatly.

La formule de la rhamnétine, déduite de l'analyse élémentaire, est $C^{12}H^{10}O^5$. Elle forme une poudre jaune citron intense, presque insoluble dans l'eau, même bouillante, et dans les dissolvants usuels : elle se dissout abondamment dans le phénol chaud et cristallise par refroidissement ; elle est facilement soluble en jaune dans les alcalis, à chaud dans les carbonates alcalins ; l'alun précipite la solution alcoolique en jaune, l'acétate de cuivre en brun, l'acétate de plomb en orange, et le nitrate d'argent est immédiatement réduit à froid, avec formation d'une poudre noire. Les tissus mordancés à l'alumine se teignent en jaune canari par la rhamnétine, ceux à mordant de fer en noir.

Comme le résultat de la décomposition de la rhamnétine ne s'accorde aucunement avec les résultats de Lefort, nous avons examiné si, par des quantités minimes d'acides, il n'aurait pas pu se produire une transposition moléculaire en un corps insoluble, sans formation de sucre, mais chaque fois qu'il s'était produit, sous l'influence d'un acide, un précipité, nous avons pu constater la présence de sucre dans la liqueur. Les déductions fausses tirées par Lefort de ses expériences, proviennent évidemment de ce qu'il obtint, avec la solution aqueuse de graine abandonnée au repos, une grande quantité d'un corps insoluble, jaune, dont la composition ne différait pas beaucoup de celle du glucoside lui-même, et qu'il confondait avec la rhamnétine obtenue par l'action des acides.

On obtient du reste facilement cette substance, à laquelle nous conserverons le nom de rhamnine, et qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial que la rhamnétine, en opérant l'extraction de la graine de Perse pulvérisée avec de l'eau à 40 degrés, et en laissant reposer pendant un ou deux jours le liquide filtré.

Schützenberger suppose que l'on a affaire ici à un glucoside intermédiaire, formé par l'élimination d'une seule molécule de sucre ; cette hypothèse, quoique très-plausible, aurait besoin d'être démontrée. Nous n'avons pu d'autre part parvenir à isoler une matière bien définie de la rhamnine, et nous nous sommes contenté d'établir que c'est un glucoside, ou qu'elle en contient un, qui se décompose en rhamnétine et isodulcite par l'action de l'acide sulfurique.

M. Smorawski a récemment trouvé que la composition de la rhamnine pure s'éloigne tellement de celle de la xanthorhamnine qu'il ne peut, en aucun cas, être question de même composition de ces produits.

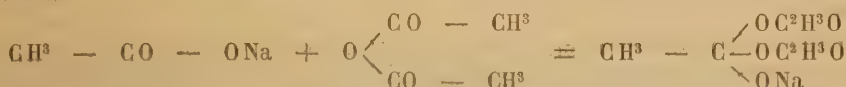
Nous croyons aussi que c'était cette substance, ou la partie soluble dans l'éther, que Kane obtint et décrivit sous le nom de *chrysorhamnine*.

Nous avons dit en parlant de la xanthorhamnine que, soumise à l'action de la chaleur, elle subissait une modification partielle, en laissant un résidu insoluble dans l'eau ; ce résidu, soumis à l'analyse, s'est trouvé être de la rhamnétine ; dans cette décomposition qui a eu lieu sans fixation d'eau, le sucre est éliminé à l'état d'anhydride.

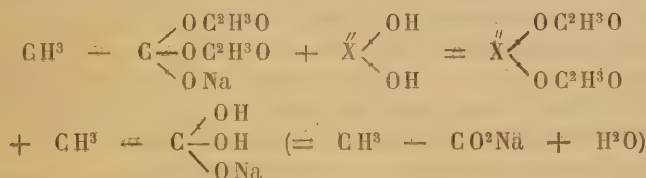
*Diméthylrhamnétine* $C^{12}H^8O^5(CH^3)^2$. — Dans l'espoir d'obtenir un éther méthylique de la xanthorhamnine, nous avons chauffé en tube scellé, pendant dix heures à 120-130 degrés, la combinaison potassique de la xanthorhamnine avec du méthylsulfate de potassium et un peu d'alcool méthylique. La partie insoluble dans l'eau et dans les alcalis étendus, traitée par l'alcool, a donné des aiguilles à peine jaunâtres, fondant à 156-157 degrés. Cette substance, traitée par l'acide sulfurique étendu, n'a point donné de sucre, est restée inaltérée et a donné à l'analyse des résultats s'accordant avec la composition de la diméthylrhamnine $C^{12}H^8O^5(CH^3)^2$. Il s'est donc produit, dans les conditions de la réaction, une élimination de sucre, en même temps que la formation de l'éther d'un des produits de décomposition.

*Formule de la rhamnétine.* — Nous avons essayé de démontrer par l'analyse de nombreux dérivés de la rhamnétine, que sa composition est exprimée par la formule déjà trouvée par Schützenberger, $C^{12}H^{10}O^5$ ; nous n'avons pu toutefois en déterminer ni le poids moléculaire, ni la constitution.

*Acéthylrhamnétine*, $C^{12}H^8O^3(OCOCH^3)^2$. — On l'obtient facilement, en faisant bouillir au réfrigérant ascendant pendant une heure 20 grammes de rhamnétine, 20 grammes d'acétate de sodium anhydre et 60-80 grammes d'anhydride acétique. La liqueur, d'un jaune foncé d'abord, devient bientôt plus claire et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline radiée. On traite la masse refroidie par de l'eau, et on fait cristalliser la partie insoluble dans l'alcool, auquel on a ajouté $^1/_{10}$ de son volume d'acide acétique glacial. On obtient ainsi de belles aiguilles soyeuses, facilement solubles dans l'acide acétique glacial, plus difficilement dans l'alcool, qui fondent à 183-185 degrés. Cette méthode d'acétyler présente beaucoup d'avantages sur la méthode ordinaire, c'est-à-dire chauffer en tube scellé avec de l'anhydride acétique seulement. Plusieurs expériences ont montré à l'un de nous la généralité de cette réaction, qui permet de préparer ces composés acétylés, lors même que l'action de l'anhydride acétique seule est insuffisante. Il se forme d'abord avec l'acétate de sodium et l'anhydride acétique une espèce de produit d'addition :



qui produit l'acétylisation, par sa tendance à reformer l'acétate sodique normal, d'après l'équation générale suivante :



Pour déterminer sûrement le nombre d'atomes d'hydrogène typique de la rhamnétine, nous en avons préparé aussi les dérivés propioniques et benzoyliques.

*Propionylrhamnétine* $C^{12}H^8O^5(C^3H^5O)^2$. — La préparation a lieu comme pour le dérivé acétylique : on obtient des aiguilles presque incolores fondant à 158-162 degrés.

*Benzoylrhamnétine* $C^{12}H^8O^3(OC^7H^5O)^2$. — On chauffe à 150 degrés 1 partie de rhamnétine et 4 parties d'anhydride benzoïque. Il est facile de constater la formation d'eau et d'acide. On laisse digérer la masse, après refroidissement, avec de l'alcool à 90 pour 100, qui dissout les impuretés, en laissant des flocons du composé benzoylique, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Aiguilles soyeuses fondant à 210-212 degrés.

L'analyse démontre ici indubitablement que deux atomes d'hydrogène de rhamnétine ont été substitués par le radical benzoyle.

*Dibromrhamnétine* $C^{12}H^8Br^2O^5$. — On ajoute au moyen d'un tube capillaire, peu à peu, 14 parties de brome à 10 parties de rhamnétine finement pulvérisée, en suspension dans l'acide acétique ; on laisse reposer pendant douze heures la masse, qui dégage beaucoup d'acide bromhydrique. On lave à l'eau, puis à l'alcool et on fait cristalliser le produit à plusieurs reprises dans ce dernier dissolvant. On obtient ainsi des aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool chaud, l'acide acétique et la benzine, solubles dans les alcalis avec une coloration jaune. La dibromrhamnétine colore les mordants comme la rhamnétine, avec une teinte un peu plus rougeâtre.

*Dibromoacéthylrhamnétine* $C^{12}H^6Br^2O^5(C^2H^3O)^2$. — On la prépare avec la bibromorhamnétine comme l'acétylrhamnétine. On obtient, par cristallisation dans l'alcool chaud, des aiguilles brillantes, qui se colorent en jaune à 200 degrés et fondent à 211-212 degrés.

*Isodulcite* $C^6H^{14}O^6$. — Gellatly indique sous le nom de *grape sugar* le sucre formé par la décomposition de la xanthorhamnine, sans le soumettre à l'action de la liqueur de Fehling, tandis que Schützenberger le décrit sous le nom de *sucre de rhamnégine,* comme une matière amorphe, déliquescente.

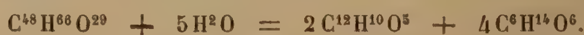
Pour obtenir le sucre cristallisé, il est avantageux de partir de glucoside tout à fait pur; on le traite par l'acide sulfurique dilué et l'on neutralise la solution filtrée par le carbonate de baryum pur; le liquide filtré est exposé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et abandonné à la cristallisation. Les eaux-mères sont chauffées et additionnées peu à peu d'alcool absolu chaud, jusqu'à cessation de formation de flocons blancs qu'on lave à l'acool absolu; c'est cette substance qui rend difficile la cristallisation de l'isodulcite. Les eaux-mères alcooliques donnent de nouvelles quantités de sucre cristallisable qu'on peut obtenir avec quelques précautions en cristaux de 1-2 centimètres.

L'analyse conduit à la formule $C^6H^{14}O^6$. Séché à 100 degrés, il perd 1 molécule d'eau en donnant son premier anhydride $C^6H^{12}O^5$ sous forme d'une masse amorphe vitreuse qui, par dissolution dans l'eau, régénère le sucre primitif; si toutefois on chauffe plus fort, la masse brunit et donne ensuite difficilement des cristaux, en la traitant par l'eau. La rhamnodulcite (c'est ainsi que nous nommerons le sucre de la xanthorhamnine) est faiblement dextrogyre $\alpha_D = +8°.07$. Elle fond à 92-93 degrés, en se ramollissant déjà à 89 degrés.

La rhamnodulcite est facilement soluble dans l'eau; elle donne souvent des dissolutions sursaturées. Elle est soluble dans l'alcool absolu et cristallise, en formes du système clinorhombique, sans eau de cristallisation. Elle est insensible à l'action de la levûre.

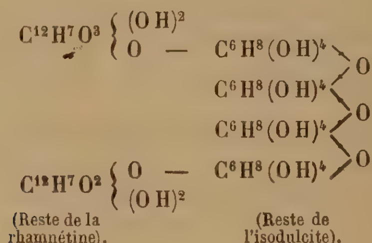
On voit, d'après ces remarques, que notre rhamnodulcite présente une grande analogie de propriétés avec l'isodulcite obtenue par Hlasiwetz et Pfaundler, par la décomposition de la quercitrine. M. le docteur Berend, d'un côté, et nous de l'autre, avons réussi, par une étude comparative de l'isodulcite et de la rhamnodulcite, à établir leur identité. Le point de fusion, le pouvoir rotatoire et la forme cristalline des deux corps sont les mêmes; ils fournissent tous les deux le même acide isodulcitique. Quant au sucre de rhamnégine de Schützenberger, ce n'est évidemment que de l'isodulcite impure.

Pour établir une formule exprimant la constitution du glucoside lui-même, il est avant tout nécessaire de déterminer la quantité de sucre formée, au moyen d'une quantité déterminée de xanthorhamnine; on arrive alors à l'équation suivante, qui exprime la décomposition du glucoside sous l'influence des acides :



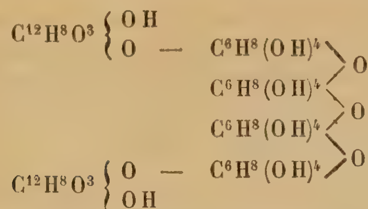
$$C^{48}H^{66}O^{29} + 5H^2O = 2C^{12}H^{10}O^5 + 4C^6H^{14}O^6.$$

La formule suivante :




(Reste de la rhamnétine). (Reste de l'isodulcite).

quoique s'accordant très-bien avec nos analyses, nous semble devoir être rejetée comme étant en contradiction avec ce fait, que le nombre d'atomes d'hydrogène typique est le même pour la xanthorhamnine que pour la rhamnétine, ce qui n'a pas lieu d'après la formule précédente, chaque molécule de rhamnétine devant alors posséder $3(OH)'$. Nous adoptons alors la formule :



*Glucosides des eaux-mères.* — Les eaux-mères alcooliques, d'où la xanthorhamnine s'est séparée, contiennent une quantité assez considérable de matière que l'on obtient par distillation de l'alcool. Cette substance est constituée aussi par des glucosides ; c'est la β-rhamnégine de Schützenberger, qui donne d'après lui, par l'action des acides, la β-rhamnétine.

Nous n'avons pu parvenir à préparer le glucoside dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

Le sucre produit par sa décomposition a été trouvé être de l'isodulcite impure ; quant à la matière colorante (β-rhamnétine) elle-même, elle semble être beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique que la rhamnétine, et pourtant nous hésitons encore à la tenir pour différente de la rhamnétine, car l'expérience démontre que la solubilité des matières colorantes dépend d'une manière étonnante de leur pureté.

Nous avons l'intention d'étudier ce produit dès que nous en aurons l'occasion, et nous allons en attendant résumer, en quelques mots, les résultats de nos recherches.

1° La graine de Perse contient, même des années après la récolte, à côté d'un peu de matière colorante libre, 12 pour 100 de glucosides colorants ;

2° Le glucoside moins soluble dans l'alcool correspond à la formule $C^{48}H^{66}O^{29}$ et est identique avec la xanthorhamnine de Kane. L'existence d'un glucoside plus soluble (β-rhamnégine de Schützenberger) est douteuse ;

3° La xanthoramnine, traitée par les acides, ne subit point de transposition moléculaire, comme Lefort l'indique, mais se scinde simplement en rhamnétine et isodulcite, qui est contenu aussi dans le glucoside plus soluble. Cette isodulcite est identique avec celle obtenue avec la quercitrine ;

4° La formule de la rhamnétine est, comme Schützenberger l'indique, $C^{12}H^8O^3(OH)^2$. La xanthorhamnine et la rhamnétine ne sont pas identiques avec la quercitrine et la quercétine ;

5° Les décoctions aqueuses de graines de Perse contiennent une matière colorante qui ne préexiste pas dans la graine elle-même, c'est la rhamnine de Lefort. Elle se produit par l'action d'un ferment sur un des glucosides, dont elle possède elle-même encore la nature. La rhamnine n'a pas la même composition que la xanthorhamnine, comme le prétend Lefort ; elle n'a pas encore été préparée à l'état de pureté.

---

## ACTION DE QUELQUES CHLORURES SUR L'ANILINE

Par MM. Ch. Girard et J.-A. Pabst.

M. Verguin a montré, en 1859, que l'aniline, chauffée avec le bichlorure d'étain, donne de la rosaniline. Ce procédé, qu'il avait appliqué dans l'industrie, est encore aujourd'hui le plus rapide et le plus simple pour la préparation de cette matière colorante dans les cours. On attribuait cette réaction à la présence de la toluidine dans l'aniline, et cette opinion se trouve confirmée à l'article Phénylamine, de M. Henninger, dans le *Dictionnaire de chimie*, de M. Wurtz (t. II, p. 837). Cependant, l'aniline pure du commerce, qui ne ren-

ferme que quelques centièmes de toluidine, souvent même moins de 1 pour 100, donne du rouge par le bichlorure d'étain. Nous avons pensé à refaire ce travail avec de l'aniline pure, et à comparer en même temps l'action sur l'aniline des chlorures du type $RCl^4$, soit ceux de carbone et de silicium, qui cèdent facilement leur chlore en donnant des chlorures du type $R^2Cl^6$, et qui, par conséquent, se comportent comme les oxydants, acide arsénique ou nitrate de mercure.

Nous avons introduit dans des tubes les chlorures de silicium $SiCl^4$, de carbone $CCl^4$ et d'étain $SnCl^4$, avec quatre fois leur volume d'aniline chimiquement pure, qui, non-seulement distillait exactement au point d'ébullition habituel de l'aniline, mais qui, par l'acide arsénique, ne donnait pas plus de $^1/_{5000}{}^e$ de son poids de mauvaniline, sans trace de corps rouge ou jaune. Les tubes ont été scellés, puis chauffés pendant douze heures à 225-230 degrés. Nous n'avons constaté aucune pression à l'ouverture.

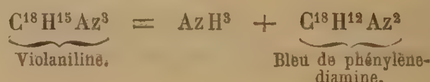
Les matières colorantes ont été séparées par les procédés en usage : agitation avec l'eau acidulée ou alcaline, en présence de différents dissolvants, benzine, éther, éther acétique ou alcool amylique. Nous n'insisterons pas sur cette méthode qui a déjà souvent été décrite.

Le perchlorure de carbone $CCl^4$ a donné dans ces conditions de la triphénylguanidine, de la rosaniline et une matière brune, jaunissant par les acides et offrant toutes les réactions du brun Bismarck obtenu, comme on le sait, par l'action du chlorhydrate d'aniline sur la rosaniline.

Le perchlorure d'étain $SnCl^4$ a donné de la violaniline et de la mauvaniline en petite quantité, une forte proportion de rosaniline ou de pararosaniline (nous n'avons pu savoir laquelle des deux, car l'analyse n'a pas permis de décider et les réactions colorées de la pararosaniline ne sont pas encore décrites). Nous avons trouvé, en outre, du brun Bismark, produit par la réaction mentionnée plus haut, et enfin une trace d'une matière verte.

Enfin, le chlorure de silicium $SiCl^4$ nous a donné de la violaniline et surtout du bleu de triphénylène-diamine ; nous avons pu isoler une trace de mauvaniline, qui s'est formée, comme dans l'action de l'acide arsénique, au moyen de la faible quantité de toluidine contenue dans l'aniline.

On sait que le bleu de triphénylène-diamine dérive d'une manière simple de la violaniline, par perte de 1 molécule d'ammoniaque :



$$\underbrace{C^{18}H^{15}Az^3}_{\text{Violaniline.}} = AzH^3 + \underbrace{C^{18}H^{12}Az^2}_{\text{Bleu de phénylène-diamine.}}$$

On ne connaît pas encore la constitution du bleu de triphénylène-diamine, ni celle de la violaniline; on sait que ces corps dérivent de l'amidoazobenzol; en effet, le chlorhydrate de ce corps, chauffé avec de l'aniline, fournit la violaniline. Ce procédé s'emploie dans l'industrie.

$$\underbrace{C^6H^5Az = Az - C^6H^4AzH^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'amidoazobenzol.}} + C^6H^5AzH^2 = AzH^4Cl + \underbrace{C^{18}H^{15}Az^3}_{\text{Violaniline.}}$$

La violaniline s'obtient également en oxydant l'aniline par l'acide arsénique, par un perchlorure, ou par le nitrate de mercure.

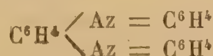
$$3C^6H^5AzH^2 = 3H^2 + C^{18}H^{15}Az^2$$

Ainsi, le perchlorure d'antimoine réagit très-vivement sur l'aniline; le mélange chauffé à 125 degrés nous a fourni de la violaniline, avec une petite quantité de bleu de triphénylène-diamine, et une certaine quantité de matière bleue analogue à celle qui se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur les dérivés azoïques, et qui n'est pas encore étudiée.

Ainsi, les chlorures de silicium, d'étain et d'antimoine agissent comme simples oxydants en donnant de la violaniline et son dérivé, le bleu de triphénylène-diamine.

La violaniline dérivant d'un corps azoïque, contient vraisemblablement un groupement azoïque ou au moins son résidu. Quant à sa formule de constitution, il est possible qu'elle soit :

et pour le bleu de triphénylène-diamine,



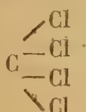
La violaniline ne peut faire partie de la même série que la rosaniline, et cela pour plusieurs raisons : la première, c'est que, ne contenant que 18 atomes de carbone, ou 3 molécules phényliques, elle ne saurait avoir de carbone central; ensuite, elle ne contient que 3 atomes d'hydrogène substituables par les radicaux alcooliques ou phényliques; enfin, ses sels n'ont pas encore été obtenus à l'état cristallisé, et leur analyse est, par conséquent, assez difficile; les sels bi- et triacides ne sont pas encore connus. En outre, tout en se formant également par oxydation de l'aniline mélangée de toluidine au moyen de l'acide arsénique, la rosaniline ne se forme pas, ou du moins n'a jamais été obtenue, en partant des dérivés azoïques.

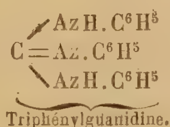
Nous ferons remarquer que le corps décrit par M. Witt comme phénylamidoazobenzol $C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.AzHC^6H^5$ est isomérique avec la violaniline, et devrait donner ce dernier corps si on le chauffait avec de l'acide chlorhydrique sec; il n'a pas encore été fait mention de ce fait dans les travaux de M. Witt.

On sait, d'après les travaux de MM. Béchamp et H. Schiff, que le chlorure d'étain et l'aniline donnent un composé cristallisé que M. Schiff décrit comme un chlorhydrate de stannicaniline; c'est ce corps qui, par sa décomposition, donne les matières colorantes.

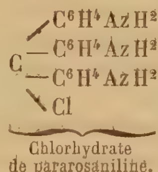
Quant aux chlorures de silicium et d'étain, nous n'avons pas recherché ce qu'ils étaient devenus pendant la réaction. Il est probable qu'ils perdent du chlore, lequel agit comme oxydant, et qu'ils donnent, soit du protochlorure d'étain $SnCl^2$, soit des chlorures de silicium $Si^2Cl^4$ ou $Si^2Cl^6$, qui se combinent aux chlorhydrates des matières colorantes formées, et donnent des chlorures doubles; ces derniers sont détruits pendant le traitement des produits, et nous avons retrouvé de la silice, qui, on le sait, se forme quand on traite par l'eau les chlorures de silicium, ou de l'oxyde d'étain qui est resté combiné aux couleurs en formant des laques.

L'action du chlorure de carbone, déjà étudiée par M. Hofmann, donne de la triphénylguanidine et de la rosaniline :





Triphénylguanidine.



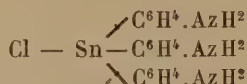
Chlorhydrate de pararosaniline.

Il n'est pas certain que la triphénylguanidine obtenue dans cette réaction possède la constitution indiquée; mais dans ce travail nous n'envisageons que les matières colorantes formées, et nous renvoyons pour la discussion de cette formule au *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz (t. II, p. 900).

Ainsi, le chlorure de silicium et le chlorure d'étain enlèvent simplement de l'hydrogène à l'aniline, tandis que le chlorure de carbone se combine avec elle, et que le carbone se substitue, d'une part, dans les groupes amidés pour donner la guanidine ou carbotriphényltriamine; d'autre part, dans les noyaux phényliques pour donner la pararosaniline.

Si nous avons pu expliquer la formation de la violaniline par les chlorures d'étain et de silicium, et celle de la rosaniline par le chlorure de carbone, il n'en est pas de même de celle de la rosaniline par le chlorure d'étain. En effet, pour former un corps $C^{19}$ en par-

tant du corps $C^6$, il faut admettre, ou que l'aniline est décomposée partiellement et fournit le carbone central (mais alors on aurait trouvé les résidus de cette décomposition, et nous n'avons pu isoler que des matières colorantes et de l'aniline non attaquée), ou bien que l'aniline se décompose exactement en 6C ou $3C^2$ qui serviraient à faire la soudure, ce qui est peu probable. L'analogie de réactions entre le carbone et l'étain pourrait faire croire qu'il se forme, dans ce cas, une rosaniline à étain central, analogue à la pararosaniline, et constituée ainsi :




De fait, il est impossible de séparer la rosaniline de l'étain, ou du moins nous n'y sommes pas parvenus, soit qu'il y ait combinaison intime, ou que la laque formée offre les mêmes caractères de solubilité que la rosaniline : le rouge renferme toujours un peu d'étain et la combustion n'a pas donné de chiffres nets.

Nous avons entrepris une série d'expériences qui nous permettront, nous l'espérons, d'éclaircir ces phénomènes.

En résumé, il reste ce fait incontestable, que le chlorure de carbone donne de la rosaniline, le chlorure de silicium la violaniline, et le chlorure d'étain les deux matières colorantes, malgré le parallélisme apparent de leurs propriétés et de leur constitution.

(*Bulletin de la Société chimique.*)

# SUR LA QUININE

Par Zd. H. Skraup.

PREMIÈRE COMMUNICATION

(*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 344.)

Présenté à l'Académie des sciences de Vienne, à la séance du 10 juillet 1879.

Les résultats obtenus par la réaction des oxydants sur la cinchonine et sur la cinchonidine (1) m'ont fait penser à étudier les réactions des mêmes agents sur la quinine.

On avait constaté que les formules généralement acceptées ne répondent pas à la composition réelle des alcaloïdes nommés en premier lieu. Il paraissait d'autant plus nécessaire de soumettre la quinine au contrôle de l'analyse que quelques-unes seulement des données analytiques relatives à cet important alcaloïde concordent bien avec les valeurs calculées pour la formule $C^{20}H^{24}N^2O^2$. Laurent a proposé, il y a longtemps, pour la quinine, la formule $C^{19}H^{22}N^2O^2$, d'après laquelle la quinine renfermerait autant de carbone et d'hydrogène que la cinchonine et la cinchonidine en contiennent, d'après mes déterminations les plus récentes.

Les matériaux dont je me suis servi pour cette recherche étaient une série de préparations de quinine (base libre, les deux sulfates et le chlorhydrate neutre) de la collection du laboratoire, préparations qui contenaient, indépendamment d'un peu de bases étrangères, des impuretés colorantes.

Il ne sera pas superflu de décrire la méthode par laquelle j'ai obtenu, à l'aide de ces substances, une préparation pure, et, en particulier, comment j'ai opéré sur les lessives-mères cristallisant difficilement.

Les sels, dans lesquels les sulfates prédominaient, ont été dissous simultanément dans

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, p. 374, et *Moniteur scientifique*, juin, p. 633.

une grande quantité d'eau chaude; j'ai ajouté la base libre triturée aussi finement que possible avec de l'eau, puis j'ai fait bouillir quelque temps en ajoutant de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que tout fût dissous. J'ai filtré le liquide à réaction claire; il a déjà fourni, pendant la filtration, de beaux cristaux du sulfate neutre. Une seconde cristallisation, presque aussi pure, a été fournie par la lessive-mère jaunâtre neutralisée en grande partie, pendant qu'elle était encore chaude, au moyen de lessive de potasse pure, puis évaporée au bain-marie. Au bout de quelque temps, il s'est précipité des grumeaux résineux, colorés, se solidifiant après le refroidissement, lesquels étaient composés principalement de quinine et contenaient la plus grande partie des impuretés. La solution a été ainsi presque complétement décolorée. Je l'ai filtrée, je l'ai très-faiblement acidulée avec de l'acide sulfurique étendu; elle a fourni, pendant le refroidissement, du sulfate neutre presque entièrement blanc.

J'ai encore une fois concentré la lessive-mère de ce sulfate; j'ai réuni avec elle la solution sulfurique du sulfate antérieurement précipité, et j'ai continué de procéder selon les indications données plus haut; j'ai encore réussi à obtenir des cristallisations assez blanches. Les cristallisations ultérieures, déjà plus sombres, ont été purifiées de la même manière.

Sur les dernières lessives, d'un brun foncé, j'ai versé une couche d'éther, j'ai ajouté un peu de potasse en excès, j'ai fait refroidir au moyen d'un fort jet d'eau et j'ai remué fortement, j'ai ajouté de la lessive de potasse en léger excès, puis j'ai laissé refroidir.

La couche éthérée, colorée en jaune vineux foncé, a déposé, au bout de quelque temps, de petites quantités d'un corps cristallisé, brunâtre, qui contenait vraisemblablement de la cinchonine et de la cinchonidine. En laissant reposer ce corps, elle est devenue encore plus claire.

L'éther a été séparé ensuite du liquide aqueux brun foncé, il a été versé dans un matras et additionné d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il se produisît une réaction faiblement acide; on agitait le matras. L'éther a été ensuite distillé; il est resté dans le matras un sel très-blanc imbibé d'une lessive-mère jaune. Ce qui a été dit précédemment me permet de ne pas insister sur la manière dont cette lessive-mère a été traitée.

Les fractions ainsi obtenues étaient généralement assez pures pour être soumises aux oxydations décrites ci-dessus, ou bien il suffisait, pour arriver à ce point, de répéter une seule fois les opérations précédentes; mais, pour l'analyse, il fallait encore exécuter à plusieurs reprises la purification qui vient d'être décrite. Je me suis convaincu, en ce faisant, que le chlorhydrate est le corps qui donne le plus facilement une solution de quinine absolument incolore.

Pour fixer la formule de la quinine, j'ai cru pouvoir me contenter de l'analyse du chloroplatinate pour le cas où j'ai obtenu des valeurs concordant avec les conceptions admises jusqu'aujourd'hui,

Le sel double de platine est assez facile à préparer à l'état de pureté; il ne tombe pas en efflorescence, propriétés qui n'appartiennent qu'à peu de dérivés de la quinine; en outre, les nombres calculés à l'occasion de ce sel double pour diverses formules de la base ne diffèrent pas plus entre eux que les nombres calculés d'après d'autres combinaisons de l'alcaloïde. Mon choix paraît donc bien justifié.

La combinaison double a été préparée au moyen de quinine pure, telle qu'on l'obtient en la purifiant d'après le procédé exposé plus haut, et finalement en précipitant par la lessive de soude, puis en lavant avec soin. A cet effet, on a additionné de chlorure de platine une solution chaude de quinine pure dans l'acide chlorhydrique étendu. On a ensuite filtré le liquide encore chaud pour séparer une petite quantité de sel qui s'était déjà précipité.

Après le refroidissement, le fond du vase à cristallisation était couvert de cristaux purs, d'un jaune mat, qui ne présentaient d'individus distincts ni à l'œil nu, ni sous le microscope.

Les analyses ont été faites avec la substance desséchée à l'air, la déshydratation étant accompagnée de quelques difficultés.

1. $0^{gr}.4383$ ont fourni 0.1147 de Pt.
2. $0^{gr}.5269$ — 0.1380 —
3. $0^{gr}.4349$ — 0.4970 de $CO^2$ et 0.1538 de $H^2O$.
4. $0^{gr}.4320$ — 0.50000 — 0.1490
5. $0^{gr}.2704$ — 0.3028 de AgCl.
6. $0^{gr}.5498$ — 0.2965

| | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2Cl^6Pt + H^2O$. | Trouvé. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C........... | 31.78 | ..... | ..... | 31.60 | 31.56 | ..... | ..... |
| H........... | 3.71 | ..... | ..... | 3.95 | 3.83 | ..... | ..... |
| Cl........... | 28.21 | ..... | ..... | ..... | ..... | 27.69 | 27.65 |
| Pt........... | 26.22 | 26.17 | 26.19 | ..... | ..... | ..... | ..... |

Selon Laurent, le sel de platine de la quinine ne perdrait son eau de cristallisation qu'à 140 degrés. Je suis arrivé à d'autres résultats.

Le sel desséché primitivement entre 100 et 105 degrés a perdu 3.21 pour 100. Une molécule exige, d'après le calcul, 2.38 pour 100. Le poids est resté constant à 140 degrés; la perte totale, jusqu'à cette température, a été de 4.49, de 4.13 et de 3.97 pour 100, c'est-à-dire à peu près autant que ce qui correspond à 2 molécules de $H^2O$.

Les analyses exécutées avec une telle substance desséchée à haute température ont accusé beaucoup plus de carbone et de platine, et beaucoup moins d'hydrogène que la quantité correspondant à la combinaison anhydre; mais elles ont montré aussi qu'il n'y avait pas eu de perte de carbone pendant la dessiccation. Il semble donc qu'à la température indiquée, de l'acide chlorhydrique, ou, par suite d'une décomposition plus profonde, de l'eau était séparée.

Le dosage de l'eau à 98 degrés a donné des résultats assez concordants. Toutefois, il faut éviter également ici une dessiccation trop prolongée. Le sel double de platine et de quinine va donc être compté au nombre des substances que la chaleur modifie assez facilement.

1. $0^{gr}.4912$ desséchés pendant deux heures à 98 degrés ont perdu 0.0127 de $H^2O$.
2. $0^{gr}.3835$ — 0.0083

| | Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2Cl^6Pt + H^2O$. | Trouvé. 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| $H^2O$............. | 2.38 | 2.58 | 2.11 |

Les déterminations précédentes concordent complétement avec la formule de la quinine $C^{20}H^{24}N^2O^2$. Cette formule ne peut donc faire l'objet d'aucun doute et d'autres analyses paraissent inutiles.

### OXYDATION DE LA QUININE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Pour cette oxydation, on était guidé par les résultats qu'avait donnés la même réaction appliquée à la cinchonine et à la cinchonidine. On supposait que l'on trouverait ici des phénomènes analogues. Cette hypothèse était appuyée par ce qu'avait dit Wertheim : « Lorsque l'on distille de la quinine avec de l'hydroxyde de potassium, le résidu de la cornue contient des quantités considérables d'acide formique. » J'ai donc choisi de prime-abord les conditions de réaction que les alcaloïdes déjà nommés avaient révélées comme les plus favorables; mais, dans l'oxydation, j'ai eu soin de refroidir avec de la glace, parce que le prix élevé de la quinine exigeait une double précaution.

5 grammes de sulfate de quinine, desséchés pendant plusieurs heures au bain-marie, je veux parler du sel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, furent dissous avec 30 centimètres cubes d'un acide sulfurique à 10 pour 100 dans 60 ou 70 centimètres cubes d'eau. Après dissolution, ou éventuellement après refroidissement complet, je versai dans le liquide ou de la glace ou de la neige pure, ou bien je plaçai dans de l'eau et de la glace le vase contenant la solution de quinine, puis j'ajoutai, goutte à goutte, 438 centimètres cubes d'une

solution de caméléon à 4 pour 100. La première moitié du liquide oxydant fut décolorée très-rapidement, la seconde lentement. La différence est très-sensible. L'opération fut réglée en conséquence (1).

Les proportions précédentes ont été choisies de telle sorte que 4 atomes d'oxygène agissent sur 1 molécule de quinine et qu'il y ait assez d'acide sulfurique pour transformer complétement le potassium en sulfate neutre.

Lorsque l'oxydation est terminée, le liquide présente une réaction ou neutre ou très-faiblement alcaline. Ce liquide a été séparé du précipité de manganèse au moyen d'une pompe à aspiration; j'ai vu s'élever quelques petites bulles d'acide carbonique.

*Liquide aqueux.* — Ce liquide n'est jamais que jaune clair; il se fonce un peu par l'addition d'acide sulfurique; la lessive de potasse le décolore parfaitement sans qu'il se sépare rien. L'essai par l'ammoniaque et par l'acide nitrique a donné un résultat complétement négatif; l'acide oxalique n'a pu être décelé avec certitude.

Par l'évaporation au bain-marie, il ne s'est séparé que quelques flocons d'une substance organique; mais le résidu contenait des quantités considérables d'une substance réduisant la solution d'argent; il contenait aussi une petite portion d'un corps précipitable par l'acétate de cuivre. Lorsqu'on traitait par l'hydrogène sulfuré le précipité verdâtre et qu'on évaporait, ce corps paraissait sous forme de masse résineuse brunâtre; la quantité de ce corps n'a pas permis un examen plus approfondi.

La solution aqueuse a été un peu réduite au bain-marie. Distillée avec de l'acide sulfurique, elle a donné un liquide à réaction nettement acide qui réduisait la solution d'argent et qui, après évaporation, placé au-dessus de l'acide sulfurique, a fourni un sel cristallisé en prismes assez longs; la forme différait, il est vrai, de la forme ordinaire du formiate de baryte, mais ce corps présenta toutes les réactions du diformiate et l'analyse révéla qu'il n'était pas autre chose.

Pour pouvoir tirer une conclusion relative à la présence et à l'absence d'autres acides volatils, j'ai soumis à l'analyse, une fois, la première cristallisation (1) et la dernière lessive-mère desséché, du sel de baryum (2); l'autre fois, une partie du sel de baryum desséché en totalité (3).

Les sels desséchés entre 100 et 105 ont donné :

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $0^{gr}.4907$ | 0.4257 de $BaCO^3$. |
| 3. | $0^{gr}.4081$ | 0.3608 — |
| 3. | $0^{gr}.2376$ | 0.2375 de $BaSO^4$ (par précipitation). |

| | Calculé pour $Ba(COOH)^2$. | Trouvé. 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| | — | — | — | — |
| Ba | 60.35 | 60.04 | 61.48 | 59.00 |

Les nombres un peu différents trouvés en 2 et en 3 s'expliquent sans effort par les impuretés en partie inorganiques des sels de baryum bruts. J'ai pu déceler le chlore dans le produit 2, qui, après la calcination, s'était un peu contracté par fusion; j'ai décelé aussi le chlore en 3.

Quoi qu'il en soit, en présence de ces résultats, il est certain qu'il se sépare de l'acide formique et que c'est le seul acide volatil qui se dégage. Il se produit, du reste, en quantité considérable, car 20 grammes de sulfate de quinine ont donné $3^{gr}.2$ de sel de baryum.

*Second produit d'oxydation.* — D'après les observations faites sur les solutions aqueuses, le précipité de manganèse devait convenir à la masse principale de la substance organique formée.

Le résidu sur le filtre a été débarrassé, par lavage avec un peu d'eau et par une légère

(1) Le refroidissement à la glace offre cet avantage, que l'on peut opérer même dans des solutions concentrées, sans avoir à redouter de réactions secondaires. Cette modification pourrait être avantageuse aussi pour la préparation de la cinchoténine et de la cinchoténidine, car, je l'ai déjà fait observer, les solutions se modifient beaucoup pendant l'évaporation.

pression, de la masse principale des sels adhérents. J'ai fait bouillir à plusieurs reprises ce résidu avec de l'alcool très-étendu (1 volume d'alcool fort, 2 volumes d'eau), et j'ai réduit le liquide à un petit volume par la distillation, jusqu'à ce qu'un corps solide commençât à se séparer; je suis parvenu ainsi à obtenir un produit bien cristallisé; j'ai lavé ce produit dans l'alcool, qui ne le dissout presque pas, mais qui élimine des impuretés colorantes; j'ai fait cristalliser encore une fois dans l'alcool étendu, bouillant, et j'ai obtenu ainsi le corps complétement pur.

Voici la meilleure manière de traiter les lessives-mères. On dissout à une douce chaleur, dans la quantité de lessive de potasse strictement nécessaire, le produit toujours brunâtre obtenu par évaporation, puis on introduit de l'acide carbonique. La substance se précipite à un tel état de pureté que deux cristallisations tout au plus suffisent pour la purifier complétement.

La combinaison pure constitue de jolis prismes blancs qui sont difficilement solubles même dans l'eau chaude et que l'éther n'absorbe pas. Le meilleur dissolvant est l'alcool étendu, mais il ne la dissout qu'à chaud et en petite quantité. Après le refroidissement, il en laisse précipiter la plus grande partie.

Les alcaloïdes étendus et les acides la dissolvent facilement; l'ammoniaque moins aisément. La solution sulfurique très-étendue et la solution aqueuse alcoolique possèdent une fluorescence bleue (1). La solution potassique et la solution ammoniacale, en s'évaporant lentement sous l'influence de l'acide carbonique atmosphérique, fournissent des prismes durs très-bien développés. La solution aqueuse n'est précipitée que par les sels d'argent et de cuivre; les deux précipités sont cristallins : le premier, blanc et stable; le second, bleu verdâtre clair. Tous deux ressemblent extraordinairement aux combinaisons correspondantes de la cinchoténidine. Du reste, la nouvelle combinaison présente la plus grande analogie avec les corps susdits. Elle recevra donc le nom de *quiténine* qui rappellera cette analogie et l'origine du corps.

La quiténine donne, avec le chlore et l'ammoniaque, la coloration verte bien connue, de la quinine; cette coloration affecte un brun rouge indécis par addition de ferro-cyanure de potassium; elle rappelle aussi la quinine en ce qu'elle dévie à gauche, comme cette dernière, le plan de la lumière polarisée.

En dissolution dans l'alcool, de densité 0.958, on a eu pour $l = 2^{\text{déc}}.004$, $p = 0.1093$ et $d = 9.9595$ (2), $a = -0^\circ.30$, d'où l'on calcule $(\alpha)^d = -142^\circ.7$.

M. le professeur von Lang a eu la bonté d'examiner la forme cristalline de la quiténine, telle qu'elle se dépose dans une solution alcaline, et de me communiquer les résultats suivants :

Forme cristalline rhombique :
$a : b : c = 0.4582 : 1 : 0.5114$
Faces observées : 010, 110, 011

Chauffée assez rapidement, la quiténine fond sans correction à 292 degrés, après une décomposition totale. Au moment de la liquéfaction, il y a violent dégagement de gaz.

Les propriétés communiquées jusqu'à présent, ainsi que la formation de la quiténine, ne permettent pas de douter qu'elle soit identique au dérivé de la quiténine, préparé il y a longtemps par Kerner (3), nommé par lui *dihydroxylequinine*, et dont la composition, calculée d'après les nombres de Kerner, coïncide avec celle de la quiténine.

Desséchée à 110 degrés, la quiténine perd de l'eau de cristallisation sans se décomposer, mais à une température un peu plus haute, elle se décompose très-facilement. A l'état

(1) J'avais précédemment émis l'hypothèse que la cinchoténidine très-pure ne présente pas de phénomène de fluorescence et que les phénomènes de ce genre, observés sur ma préparation, provenaient d'un dérivé de quinine difficile à éliminer, car je m'étais servi de cinchonidine contenant de la quinine. Cette hypothèse est maintenant hors de doute.

(2) Dans l'appareil de Laurent.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 593.

anhydre, elle est assez hydroscopique, de sorte qu'il est nécessaire de la peser très-rapidement.

L'analyse de la substance sèche a donné :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2035 ont fourni | 0.4940 de $CO^2$ | et 0.1170 de $H^2O$. | |
| 2. | 0gr.2303 — | 0.5648 — | 0.1327 — | |
| 3. | 0gr.2458 — | 0.6028 — | 0.1441 — | |
| 4. | 0gr.2399 — | 0.5767 — | 0.1375 — | |
| 5. | 0gr.2923 — | 22cc.5 de N, à 14°.7 et 739mm.2 (1). | | |

D'où l'on calcule :

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 66.30 | 66.88 | 66.88 | 66.88 | ..... |
| H | 6.39 | 6.40 | 6.51 | 6.49 | ..... |
| N | ..... | ..... | ..... | ..... | 8.77 |

| | Calculé pour la dihydroxylequinine. | En moyenne. Kerner. | Trouvé par Skraup. | Calculé pour la quiténine. |
|---|---|---|---|---|
| C | 67.04 | 66.80 | 66.72 | 66.66 |
| H | 7.26 | 7.40 | 6.45 | 6.43 |
| N (2) | 7.82 | 8.02 | 8.77 | 8.19 |
| O | 17.88 | 17.78 | 18.06 | 18.72 |

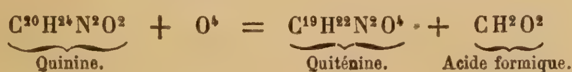
Les dosages d'eau cristallisation ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2450 de substance | 0.0415 de $H^2O$. | |
| 2. | 0gr.2777 — | 0.0478 — | |
| 3. | 0gr.2979 — | 0.0521 — | |
| 4. | 0gr.2898 — | 0.0499 — | |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$. | Trouvé. 1. | 2. | 3. | 4. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H^2O$ | 17.39 | 16.93 | 17.06 | 17.49 | 17.25 | 17.16 |

Kerner a trouvé pour l'eau de cristallisation, en moyenne, 16.92 pour 100.

La formation de la quiténine s'explique de la manière suivante :



$$\underbrace{C^{20}H^{24}N^2O^2}_{\text{Quinine.}} + O^4 = \underbrace{C^{19}H^{22}N^2O^4}_{\text{Quiténine.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}$$

Cette formation est donc analogue à celle de la cinchoténine et de la cinchoténidine.

Les réactions se rapportent d'une façon très-satisfaisante à cette équation.

La quantité d'oxygène a été choisie de prime-abord correspondante à l'équation précédente.

Les quantités obtenues des produits de réaction confirment également le cours de l'opération.

20 grammes de sulfate de quinine (+ 2 molécules de $H^2O$) ont fourni jusqu'à 12gr.9 bruts de quiténine brute et 3gr.2 de formiate de baryum, c'est-à-dire 70 pour 100 ou 44 pour 100 de la quantité exigée par la théorie.

Un essai a été fait avec des quantités moindres de solution caméléon, de telle sorte que 1 molécule de quinine fût soumise à l'action de 3 molécules d'oxygène. Il se produisit également de l'acide formique, mais peu de quiténine seulement et par contre beaucoup

(1) Le dosage d'azote a exigé beaucoup de circonspection. Je n'ai obtenu la valeur précédente qu'en opérant la combustion très-lentement. Des opérations, du reste, bien conduites, ont donné des proportions toujours plus considérables, telles que 9.17, 9.20 et 9.40 pour 100.

(2) Kerner a probablement déterminé l'azote d'après la méthode de Will-Warrentrapp, méthode qui, on le sait, fournit des pourcentages plus bas.

de corps facilement solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'alcali et dans l'éther. Ce corps ne pouvait donc être de la quinine altérée. Je n'ai pu l'étudier, ne l'ayant pas obtenu suffisamment pur, parce que ses solutions se desséchaient et formaient comme une gomme.

Vraisemblablement, il n'y a que l'une ou l'autre des réactions agissant simultanément lors de la formation de la quiténine, séparation de l'acide formique et introduction d'oxygène dans la molécule du résidu, qui ait pris part à la production de ce corps. Il est probable que l'on pourrait préparer aussi, à l'aide des deux autres bases du quinquina, des produits intermédiaires de ce genre.

Pour confirmer la formule de la quinine, je me suis encore servi des dérivés suivants :

*Chloroplatinate de quiténine.* — La solution chlorhydrique, étendue, de la quiténine, est précipitée en jaune blanchâtre, à froid, par le chlorure de platine; le précipité fond à chaud et se dissout facilement. Par un long repos, il se précipite des cristaux très-bien développés qui ressemblent beaucoup au sel de platine de la cinchoténine, mais qui sont un peu plus clairs. De la lessive-mère de ce sel, il s'est séparé par évaporation lente des cristaux tabulaires, un peu plus foncés, que M. le professeur von Lang a eu la bonté de mesurer. (Voir plus loin.) Le sel, cristallisé une fois, est très-difficilement soluble dans l'eau, ainsi que dans l'acide chlorhydrique très-étendu.

La combinaison, desséchée avec soin au moyen de papier à filtre, a donné les nombres suivants :

1. 0gr.4327 ont donné 0.4475 de $CO^2$ et 0.1468 de $H^2O$.
2. 0gr.4299 — 0.4480 — 0.1470 —
3. 0gr.3329 — 0.3470 de AgCl et 0.0025 de Ag.
4. 0gr.3989, desséchés jusqu'à 140 degrés, ont perdu 0.0276 de $H^2O$ et ont donné 0.0968 de Pt.
5. 0gr.4339, desséchés jusqu'à 140 degrés, ont donné 0.0309 de $H^2O$.
6. 0gr.3746 ont donné 0.0903 de Pt.
7. 0gr.4065 — 0.0986 —

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 28.20 | 28.42 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| H | 3.76 | 3.70 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Cl | ..... | ..... | 26.04 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Pt | ..... | ..... | ..... | 24.26 | ..... | 24.10 | 24.25 |
| $H^2O$ | ..... | ..... | ..... | 6.76 | 7.12 | ..... | ..... |

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O^4.H^2Cl^6Pt + 3H^2O$. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|
| C | 28.21 | 28.31 |
| H | 3.71 | 3.78 |
| Cl | 26.36 | 26.04 |
| Pt | 24.50 | 24.20 |
| $3H^2O$ | 6.68 | 6.94 |

Mentionnons encore que la combinaison, pendant la dessiccation, se colore en rouge orangé vif et qu'après avoir été desséchée, elle décrépite fortement quand on la chauffe.

D'après les mesures du professeur von Lang, le chloroplatinate donne des cristaux rhombiques :

$$a : b : c = 0.9046 : 1 : 1.8668$$

Formes observées : 001, 110, 111

Les cristaux sont tabulaires, par prédominance des faces 001.

*Sulfate de quiténine.* — Pour le préparer, j'ai dissous 2 molécules de quiténine dans 1 molécule de $H^2SO^4$ et j'ai concentré la solution par évaporation. Après un peu de repos, il s'est formé une abondante cristallisation d'individus prismatiques, qui, lavés avec un peu d'eau, ont prouvé qu'ils étaient de la quiténine complétement pure. La lessive-mère

de ce corps, placée au-dessus de l'acide sulfurique, s'est desséchée en une masse gommeuse.

La formation de sel neutre, dans le sens ordinaire du mot, n'avait donc pas eu lieu, et le résidu gommeux devait contenir un sel acide. Ce sel a été facilement obtenu à l'état cristallisé, après avoir été dissous dans l'alcool étendu et chaud. Déjà, pendant la filtration, il s'est séparé des prismes excessivement fins dont la quantité s'est encore augmentée pendant le refroidissement; ils ont formé alors des groupes arrondis d'aspect à peu près gélatineux. Le sel est très-facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool absolu; ce dernier, en s'évaporant, le laisse sous forme de prismes bien développés.

Voici des résultats obtenus au moyen du sel desséché à l'air :

0gr.3140, chauffés jusqu'à 120 degrés, sont devenus légèrement jaunes et ont fondu sur les bords; ils ont perdu 0gr.0568 de $H^2O$ et ont donné 0gr.0983 de $BaSO^4$.

| | Calculé pour $(C^{19}H^{22}N^2O^4)^3(H^2SO^4)^2+15H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $H^2SO^4$ | 13.25 | 13.16 |
| $H^2O$ | 18.08 | 18.09 |

Quand on dissout le sel à l'aide d'un peu d'acide sulfurique étendu, qu'on évapore au bain-marie, puis qu'on chauffe à 110 degrés environ, il reste une masse fondue qui, après avoir été décomposée par la baryte caustique et précipitée par l'acide carbonique, fournit une liqueur filtrée, peu colorée, laquelle ne contient plus la trace de quiténine, mais un corps brun rosé, très-facilement soluble dans l'eau, et qui, sans doute, est le produit isomère de transformation, la *quiténicine.*

*Argent-quiténine.* — Le corps argentifère qui se produit quand on précipite par le nitrate d'argent une solution de quiténine dans l'eau ou dans l'alcool étendu a déjà été mentionné. Ce corps, qui ne se dissout dans l'eau chaude qu'avec une excessive difficulté, n'a pas été l'objet d'un examen ultérieur. Par contre, j'ai préparé un argent-quiténine dans des conditions qui permettaient d'espérer l'engagement d'autant d'argent que possible dans la molécule de quiténine.

Il a été constaté que, quand une solution ammoniacale de quiténine est précipitée égament par un excès d'argent, elle fournit parfois un précipité qui, à côté de la combinaison d'argent, contient aussi de la quiténine libre. Mais cette quiténine s'obtient complétement pure, quand une solution de quiténine (la solution dans l'alcool étendu est la meilleure) est mélangée avec une solution de nitrate d'argent, à laquelle on a ajouté 1 molécule de $NH^3$ pour 1 molécule de $AgNO^3$, après addition d'un peu de nitrate d'ammonium.

La proportion a été encore choisie de telle sorte que, pour 1 molécule du dérivé de quinine, 4 atomes d'argent, au moins, entrassent en réaction.

Le précipité, complétement déposé après quelques instants de repos, forme des filaments ténus, d'un blanc éclatant, qui se feutrent rapidement. Voici les résultats que la combinaison a donnés à l'analyse, après un lavage opéré avec soin au-dessus de l'acide sulfurique, opération qui a été accompagnée d'un léger brunissement sur les bords.

0gr.3480 ont donné 0.6356 de $CO^2$, 0.1474 de $H^2O$ et 0.0822 de Ag.

| | Calculé pour $C^{19}H^{21}N^2O^4Ag$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 50.77 | 49.81 |
| H | 4.67 | 4.70 |
| Ag | 24.05 | 23.62 |

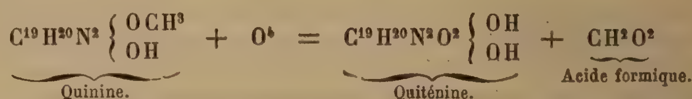
Bien que je n'aie trouvé qu'une teneur assez faible en carbone, on ne peut méconnaître que la quiténine ne contient qu'un atome d'hydrogène remplaçable par Ag.

*Cuivre-quiténine.* — En faisant usage du procédé que j'ai décrit plus haut, j'ai essayé aussi de préparer à l'aide de solutions ammoniacales la combinaison la plus riche en cuivre. Il se forme à froid un précipité très-finement cristallin qui se décompose instantanément, lorsqu'on le chauffe; il se précipite de l'oxyde de cuivre et de la quiténine est

remise en liberté, d'autant plus facilement qu'il y a plus d'ammoniaque. Une quantité relativement petite de quiténine peut ainsi précipiter complétement l'oxyde de cuivre de quantités considérables de solution ammoniacale. Vraisemblablement, cette combinaison ne contient, elle aussi, qu'un hydrogène remplacé par un métal. Il en est probablement de même des deux dérivés métalliques qui se précipitent d'une solution acide.

Ailleurs (1), j'ai déjà fait observer et j'ai établi de quelle manière peuvent être expliquées les oxydations par le permanganate de potasse, qui se produisent avec une curieuse concordance pour la quinine, la cinchonine et la cinchonidine.

Pour être complet, on peut se borner à mentionner ici : tout indique que, pour la quinine également, c'est un groupe de méthoxyle qui provoque la formation de l'acide formique; que, d'autre part, il y a des raisons d'admettre dans la quinine un groupe hydroxyle, de sorte que la formation de la quiténine, combinaison à laquelle appartient aussi très-vraisemblablement, vu sa combinaison d'argent, un groupe de OH, peut être représentée par l'équation :




Ce qui vient d'être indiqué sera traité en détail, lorsque les produits d'oxydation formés par l'acide chromique, agissant sur la quinine, auront été étudiés plus exactement qu'ils ne l'ont été jusqu'à ce jour.

C'est pour moi un devoir et je me fais un plaisir d'adresser ici mes meilleurs remerciements à M. A. Meissner, candidat en philosophie, pour le secours précieux qu'il m'a apporté dans ce travail.

Vienne, laboratoire du professeur Lieben, juillet 1879.

---

# SUR L'HOMOCINCHONIDINE

Par M. Zd. H. Skraup.

(*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIX, p. 359, année 1879.)

(Présenté à l'Académie des sciences de Vienne, à la séance du 10 juillet 1879.)

O. Hesse (2) a décrit, sous le nom d'*homocinchonidine*, un alcaloïde du quinquina présentant la composition $C^{19}H^{22}N^2O$, alcaloïde qu'il considère comme un homologue inférieur de la cinchonidine, avec laquelle il a la plus grande ressemblance.

A plusieurs reprises, j'ai mis en doute la différence des deux bases végétales susdites. J'ai montré, avec G. Vortmann (3), qu'à la cinchonidine appartient la même formule qui a été déterminée par Hesse pour l'homobase; que, en outre, toutes les propriétés du sulfate d'homocinchonidine, par lesquelles il se distinguerait du sel de cinchonidine et qui forment à peu près les seuls caractères spéciaux, connus, de la nouvelle base. appartiennent également et totalement à l'autre.

Hesse ne s'est pas arrêté à cette circonstance. Plusieurs fois, plus tard, il a affirmé (4) l'individualité du nouvel alcaloïde, sans faire connaître de nouveaux caractères.

En dépit de ces faits, l'autorité de Hesse semble avoir mis hors de doute l'existence de l'homocinchonidine; car Landolt, dans son ouvrage : *Das optische Drehungsvermœgen orga-*

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1107.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2156.
(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, p. 232.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1164; *Ibid.*, p. 1520.

*nischer substanzen* (pouvoir rotatoire optique des substances organiques), a admis, sans autre observation, l'homocinchonidine au nombre des bases végétales.

Dans l'intention de faire disparaître l'incertitude qui règne sur cette question controversée, j'ai entrepris de soumettre les deux bases à une comparaison directe; j'ai entrepris ce travail aussi pour une autre raison me concernant plus spécialement.

L'homocinchonidine était-elle identique avec la cinchonidine, la formule que j'ai récemment proposée pour cette dernière, $C^9H^{22}N^2O$, était mise hors de doute, et, pour des raisons qu'il paraît superflu de développer encore une fois ici, elle l'était également pour la cinchonine.

Trois échantillons d'homocinchonine m'ont fourni les matériaux de ce travail.

Le premier, 100 grammes de sulfate d'homocinchonidine, je le tenais de l'obligeance de M. von Waldheim, de la fabrique de Jobst.

Deux autres m'avaient été obligeamment fournis par M. Godeffroy; il y avait une base libre, en cristaux foliacés, préparation provenant de Koch, et un sulfate neutre qui avait été préparé par M. Godeffroy à l'état de pureté au moyen du sel du commerce.

Ce m'est un devoir d'adresser mes meilleurs remerciements à ces deux Messieurs.

Pour purification, le *sulfate d'homocinchonidine* de Jobst a été dissous dans l'eau chaude, filtré, précipité par le sel de Seignette; le précipité, lavé, a été dissous dans l'acide chlorhydrique, puis la base libre a été précipitée par l'ammoniaque. Exactement de même qu'il avait été trouvé pour la cinchonidine, la liqueur, séparée par filtration du tartrate séparé, n'a pas produit même le plus léger trouble lorsqu'elle a été additionnée d'ammoniaque; de même, la base libre ne s'est séparée qu'à froid à l'état cristallin, à chaud sous forme d'une résine molle, et elle n'est solidifiée que plus tard.

Le sulfate primitif, additionné d'acide sulfurique, n'a donné qu'une faible réaction de quinine; c'est pourquoi la base obtenue par précipitation au moyen de l'ammoniaque n'a pas été traitée d'abord par l'éther, mais elle a été cristallisée directement, à plusieurs reprises, dans l'alcool concentré.

La base ainsi obtenue en grandes tables brillantes ne se distinguait en rien, par l'aspect, de la cinchonidine; elle a été transformée en chlorhydrate neutre. J'ai fait cristalliser ce dernier encore une fois dans l'eau et j'ai régénéré l'alcaloïde libre. J'ai dissous ce dernier dans l'alcool bouillant et je l'ai obtenu à l'état cristallisé. Le point de fusion n'avait pas changé au cours des opérations qui viennent d'être décrites.

La *cinchonidine* a été préparée à l'état de pureté, de la manière qui a été décrite plus haut, au moyen des diverses lessives-mères et des résidus de sulfate de cinchonidine de Tromsdorff, que Vortmann et moi nous avions employés dans un précédent travail.

La base obtenue tout à fait blanche par cristallisations répétées dans l'alcool concentré avait un point de fusion un peu inférieur (203 degrés, sans correction) à celui que j'avais trouvé pour les fractions les plus pures. Il s'éleva par transformation de l'alcaloïde en chlorhydrate, ainsi que je l'ai décrit plus haut pour l'homobase; mais, à partir de ce moment, il est resté constant. J'ai observé, au sujet des deux alcaloïdes, que leurs solutions alcooliques préparées par ébullition n'étaient jamais tout à fait claires, mais qu'elles fournissaient, même après de nombreuses cristallisations, des lessives-mères un peu colorées, dans lesquelles, du reste, je n'ai trouvé que des traces d'un corps insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, qui figurait de longs filaments ressemblant à des champignons de moisissures.

Comme il n'était pas impossible que ce dernier se séparât aussi de l'alcaloïde pur, par ébullition avec de l'alcool, je dissolvis, pour l'éliminer avec certitude, la cinchonidine et l'homocinchonidine dans de l'alcool presque absolu, à une douce chaleur de bain-marie, et j'additionnai la solution filtrée, d'eau chaude, jusqu'à ce qu'elle se troublât. Les feuilles précipitées après le refroidissement, et dont la pureté ne peut faire l'objet d'aucun doute, présentèrent, soit dit en passant, le même point de fusion que les cristallisations précédentes, obtenues dans l'alcool concentré.

L'homocinchonidine cristallise, comme la cinchonidine, dans l'alcool concentré, en grands cristaux durs, brillants, anhydres, un peu gras au toucher, faciles à écraser. Dans

l'alcool étendu, elle cristallise également en feuillets anhydres. Le point de fusion de ces feuillets a été trouvé à 205-206 degrés (sans correction); de même, le point de fusion de la cinchonidine. Dans les deux cas, il y a eu liquéfaction, sans que l'on eût aperçu trace de décomposition.

Chez ces deux corps, j'ai observé cette particularité : fondus rapidement et directement au-dessus de la flamme, ils restaient longtemps fluides et ils ne se solidifiaient que quand ils étaient chauffés à une température voisine et au-dessous du point de fusion.

J'ai déjà traité ailleurs, en détail, de la composition de la cinchonidine. Hesse et Claus ont trouvé également $C^{19}H^{22}N^{2}O$ pour la composition de l'homocinchonidine. De sorte que les valeurs suivantes ont pu me suffire pour cette dernière.

La substance, desséchée entre 100 et 105 degrés, a donné :

1. 0gr.2135 de substance ont fourni 0.6500 de $CO^2$ et 0.1580 de $H^2O$ (1).
2. 0gr.2293 de substance ont fourni 26cc.4 de N pour 733mm.3 et 17° centigrades.

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^{2}O$. | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. |
|---|---|---|---|
| C | 77.55 | 77.31 | ..... |
| H | 7.48 | 7.65 | ..... |
| N | 9.52 | ..... | 9.85 |

Ces nombres prouvent encore une fois l'identité de composition des deux corps.

Selon Hesse, les *sels* connus d'*homocinchonidine* ne diffèrent aucunement, dans leur composition et leurs propriétés, des sels de cinchonidine. Je l'ai déjà dit au sujet de ces derniers.

J'ai donc cru pouvoir me passer d'un nouveau travail approfondi; je mentionnerai seulement que le chlorhydrate neutre, préparé au moyen de l'homocinchonidine, peut être obtenu, comme la combinaison de cinchonidine et dans les mêmes circonstances que cette dernière, tantôt en grands cristaux, tantôt en prismes d'une finesse capillaire. Ces derniers, du reste, se produisent même avec évaporation lente au bord du liquide qui s'évapore.

*Le sel double de platine et l'homocinchonidine* n'avait pas encore été préparé ; je l'ai produit par le procédé décrit précédemment au sujet de la cinchonidine ; il a présenté les propriétés décrites à ce propos : forme cristalline, difficile solubilité dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu, etc. ; petits prismes fins.

L'analyse de ce sel a donné :

1. 0gr.3401 de substance, desséchée à 130 degrés, ont donné 0.0075 de $H^2O$, puis 0.0922 de Pt.
2. 0gr.3821 de substance, desséchée jusqu'à 110 degrés (pendant dix heures), ont fourni 0.0099 de $H^2O$, puis 0.1027 de Pt.
3. 0gr.4043 de substance, brûlés avec du chromate de plomb, ont donné 0.4673 de $CO^2$ et 0.1357 de $H^2O$.
4. 0gr.3326 de substance sèche ont absorbé 0.0079 de $H^2O$, en douze heures.
5. 0gr.3722 de substance sèche ont absorbé, en douze heures, 0.0092 de $H^2O$.

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^{2}O, H^2Cl^6Pt + H^2O$. | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. | Trouvé. 3. | Trouvé. 4. | Trouvé. 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 31.44 | ..... | ..... | 31.52 | ..... | ..... |
| H | 3.58 | ..... | ..... | 3.71 | ..... | ..... |
| Pt | 27.31 | 27.11 | 26.88 | ..... | ..... | ..... |
| Eau de cristallisation $H^2O$. | 2.48 | 2.21 | 2.59 | .... | 2.29 (2) | 2.41 (3) |

(1) Dans un courant d'oxygène.
(2-3) Rapporté aussi par le calcul à la substance contenant de l'eau.

Indépendamment de l'identité de composition et des autres propriétés communes, le sel double de platine et d'homocinchonidine concorde aussi avec le dérivé de cinchonidine en ce qu'il ne perd que difficilement son eau de cristallisation et ce que, à l'état sec, il l'absorbe de nouveau rapidement en l'empruntant à l'air.

*Combinaison avec l'iodure d'éthyle.* — Claus (1), il y a quelque temps, a préparé et décrit en détail la combinaison de l'homocinchonidine avec l'iodure d'éthyle $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5I$. J'ai obtenu une substance analogue au moyen de la cinchonidine en faisant réagir simultanément une solution alcoolique de potasse et de l'iodure d'éthyle sur une solution également alcoolique de cinchonine, en tube scellé, à la chaleur du bain-marie.

La solution, retirée de l'iodure de potassium séparé, a fourni, par évaporation, des cristaux aciculaires qui ont pu être purifiés par cristallisation répétée dans l'alcool étendu.

Ces cristaux étaient anhydres. Aspect, solubilité, composition, etc., se rapportaient parfaitement à la description donnée par Claus. J'ai trouvé que l'alcool étendu était le meilleur dissolvant. Sans doute, par suite de différence dans le mode de préparation, je n'ai pu obtenir la substance à l'état de blancheur parfaite et j'ai trouvé un point d'ébullition inférieur. Claus indique 261 degrés. Ma combinaison, chauffée rapidement, fond à 249-250 degrés (sans correction); elle brunit également, mais le brunissement commence plus tôt.

En chauffant lentement, j'ai trouvé un point de fusion encore plus bas; il était situé à 243-244. D'après l'analyse de la substance desséchée à 105 degrés :

| | Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O,C^2H^5I$. | Trouvé. 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| | — | — | — |
| C............... | 56.00 | 55.65 | ..... |
| H............... | 6.00 | 6.16 | ..... |
| I............... | 28.22 | ..... | 27.89 |

Les deux échantillons d'homocinchonidine qui me venaient de M. Godeffroy étaient trop faibles pour permettre une étude approfondie.

La préparation provenant de Koch s'est liquéfiée à une température un peu plus basse (203-204 degrés) que celle indiquée plus haut.

Le sulfate du docteur Godeffroy, qui était complétement exempt de tout mélange, ayant été purifié encore une fois de la manière qui a été décrite précédemment, a fourni une base qui possédait un point de fusion un peu plus élevé, c'est-à-dire 206-207 degrés. Mais, d'après les autres comparaisons faites entre ces préparations et celle provenant de Jobst, la concordance a été complète, de sorte que la différence, faible du reste, relative au point de fusion, peut être négligée.

Les données précédentes ont montré une belle série de propriétés concordantes appartenant à la cinchonidine et à l'homocinchonidine. J'ai cru nécessaire néanmoins d'étudier les constantes physiques des deux bases.

*Déterminations de solubilité.* — Les bases précipitées de l'alcool par l'eau chaude, ainsi qu'il a déjà été décrit, ont été arrosées du dissolvant, à la température ordinaire, dans des flacons se bouchant à l'émeri; puis le tout a été laissé dans un lieu sombre, frais, dont la température était constante; on agitait fréquemment; le contact a été prolongé pendant huit ou quatorze jours.

Les spécimens des deux bases ont toujours été pris simultanément, et, pour toutes deux, on a eu soin d'observer presque dans les détails la plus grande concordance dans les opérations. Pour peser, on s'est servi de minces flacons de verre, avec bouchons bien assujettis. On a évaporé dans des bains-marie, dont la température, cela va de soi, était réglée selon le dissolvant; les matières étaient placées dans des capsules de platine; le résidu de l'évaporation a été, avant la pesée, chauffé au bain d'air, de 100-105 degrés.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1821.

1° *Eau à* 11°.5 (centigrades).

| Cinchonidine | | Homocinchonidine | |
|---|---|---|---|
| Solution. | Résidu. | Solution. | Résidu. |
| 83gr.1750 | 0gr.0158 | 87gr.8133 | 0gr.0164 |
| Rapport de solubilité. | | Rapport de solubilité. | |
| 1 : 5263 | | 1 : 5352 | |

2° *Eau bouillante* (1).

| Solution. | Résidu. | Solution. | Résidu. |
|---|---|---|---|
| 6.3374 | 0.0344 | 57.7169 | 0.0315 |
| Rapport de solubilité. | | Rapport de solubilité. | |
| 1 : 1782 | | 1 : 1831 | |

3° *Éther absolu à* 11°.5.

| Solution. | Résidu. | Solution. | Résidu. |
|---|---|---|---|
| 60.2224 | 0.0571 | 66.4273 | 0.0560 |
| Rapport de solubilité. | | Rapport de solubilité. | |
| 1 : 1053 | | 1 : 1184 | |

4° *Alcool de densité* 0.935, à 11°.5.

| Solution. | Résidu. | Solution. | Résidu. |
|---|---|---|---|
| 8.3575 | 0.0277 | 8.4276 | 0.0246 |
| 6.7177 | 0.0228 | ...... | ...... |
| Rapport de solubilité. | | Rapport de solubilité. | |
| 1 : 312 | | 1 : 342 | |
| 1 : 294 | | ....... | |

5° *Alcool à* 98 *pour* 100, *à* 11°.5 (centigrades).

| Solution. | Résidu. | Solution. | Résidu. |
|---|---|---|---|
| 5.9084 | 0.2692 | 5.9331 | 0.2389 |
| 4.8140 | 0.2163 | 4.2372 | 0.1678 |
| 4.8213 | 0.2143 | 7.6755 | 0.3086 |
| 6.6202 | 0.3143 | ...... | ...... |
| Rapport de solubilité. | | Rapport de solubilité. | |
| 1 : 21.00 | | 1 : 23.8 | |
| 1 : 21.30 | | 1 : 24.2 | |
| 1 : 21.50 | | 1 : 23.9 | |
| 1 : 20.60 | | ........ | |

Les expériences qui précèdent ont révélé uniformément que, en général, l'homocinchonidine est plus difficilement soluble que la cinchonidine; l'alcool à 98 pour 100 accuse surtout cette différence. Rien n'a été changé à ces circonstances, ni lorsque l'action de l'alcool a été prolongée, ni lorsque les bases ont été traitées par l'éther, puis précipitées encore une fois par l'eau, de leur solution dans l'alcool. Les déterminations citées en dernier lieu permettent de vérifier ce que j'avance.

Toutes ces différences sont de celles que, en observant toutes les précautions, on observe souvent sur un seul et même corps, d'individualité incontestable, et même sur une seule et unique préparation. Elles sont loin d'être assez importantes pour que l'on admette une différence des deux substances examinées.

---

(1) Les bases étaient maintenues à l'ébullition pendant trois heures avec de l'eau, puis les liquides étaient versés directement sur des filtres fonctionnant bien, placés sur les flacons à pesée.

Pour ce qui concerne spécialement la solubilité de la cinchonidine, solubilité qui, en général, a été trouvée plus grande, ce fait pourrait tenir à ce que la cinchonidine a été extraite de lessives-mères et de résidus, avec beaucoup de précaution, il est vrai, tandis que l'homocinchonidine a toujours été préparée au moyen d'un produit déjà très-pur. Les données inscrites sous ce dernier nom devraient donc être considérées comme les valeurs concernant la cinchonidine très-pure.

*Pouvoir rotatoire.* — J'ai étudié la manière dont se comportent, en solution alcoolique, la cinchonine et l'homocinchonidine sous l'influence de la lumière polarisée. L'alcool avait, à 24 degrés, une densité de 0.795; il était donc presque absolu.

J'ai examiné : 1° de la cinchonidine préparée à l'état de pureté par moi, comme il a été décrit plus haut; 2° de la cinchonidine de la fabrique de Kernar (beaux cristaux à peine sensiblement jaunes, n'ayant pas été purifiés davantage, car le point de fusion concordait avec celui de la préparation précédente); 4° de l'homocinchonidine de Godeffroy.

J'ai pesé chaque fois 1 gramme de substance; je l'ai dissous dans un seul et même matras de 100 centimètres cubes, et dont la capacité, corrigée, était de 100$^{cc}$.8; j'ai employé pour dissolvant de l'alcool à 22°.5; j'ai dilué jusqu'à la marque. Le poids absolu de la solution, déterminé pour 1, était de 80.4561; la densité 0.7997. Les déterminations ont été faites avec l'appareil à pénombre de Laurent à 26° centigrades. Les déviations directes étaient, en moyenne de 9 ou 10 lectures bien concordantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1°.......... | 2 degrés. | 3°.......... | 3 degrés. |
| 2°.......... | 2°.3 | 4°.......... | 2 — |

La concordance est donc parfaite et le pouvoir rotatoire des deux alcaloïdes est absolument égal. La valeur de $[\alpha]_D$, calculée d'après 1, est $[\alpha]_D = 100.4$, nombre qui s'écarte essentiellement de ceux publiés jusqu'à présent. On pourrait bien accorder ce pouvoir rotatoire avec les nombres donnés par Hesse (1), mais on ne pourrait le faire rapprocher des nombres donnés par Oudemans (2). Je ne rechercherai pas jusqu'à quel point ces différences dépendent des circonstances choisies. Je me contente de ce fait : la cinchonidine et l'homocinchonidine dans les circonstances absolument semblables possèdent le même pouvoir rotatoire.

Il y a lieu cependant de remarquer que des substances, assez pures pour n'accuser aucune différence ni dans leur pouvoir rotatoire, ni dans leur point de fusion, peuvent différer notablement par leur solubilité.

M. le professeur von Lang a eu la bonté d'étudier la forme cristalline de la base et celle de chlorhydrate, tant de cinchonidine que d'homocinchonidine; il a obtenu des valeurs parfaitement concordantes. Ces valeurs concordaient, en outre, avec les anciennes mesures de Leers (3) et de Kopp (4), à tel point qu'il est établi cristallographiquement que les espèces de cinchonidine étudiées par moi sont identiques avec l'alcaloïde présenté autrefois sous le nom de *cinchonidine*. Les mesures ont donné le résultat suivant :

« *Cinchonidine.* — Système cristallin, rhombique.

$a : b : c = 0.6544 : 1 : 0.9503$
Faces observées : 110, 001, 010, 021.

Les cristaux sont tabulaires par prédominance des faces 001. Les cristaux observés par Leers présentaient, au lieu de la face 021, la face 011.

*Chlorhydrate de cinchonidine.* — Système cristallin, rhombique.

$a : b : c = 0.7855 : 1 : 0.9601$
Faces observées : 110, 011, 111.

les cristaux étant allongés ou dans le sens de 110 ou dans le sens de 011.

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVI, p. 219.
(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 33.
(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXXXII, p. 147.
(4) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXXXII, p. 147.

Kopp avait étudié des cristaux incomplétement développés, sur lesquels il n'a observé que le dôme 011 et une face du prisme 110; c'est pourquoi il a décrit le sel comme monoclinique. »

De tout ce qui a été dit jusqu'à présent, il résulte que mon opinion, émise à plusieurs reprises, était fondée, et qu'il faut rayer le mot cinchonidine de la liste des individus chimiques. Si, toutefois, un chimiste aussi expérimenté que O. Hesse a pu considérer l'homobase comme combinaison chimique indépendante, cela ne peut tenir qu'à ceci : cest lui-même qui, plusieurs années auparavant, s'appuyant sur la preuve donnée par Pasteur de l'identité des produits amorphes de transformation de la cinchonine et de la cinchonidine, a constaté expérimentalement l'isomérie de ces bases à une époque où l'on acceptait pour la cinchonine, sans aucun soupçon, la formule inexacte $C^{20}H^{24}N^2O$. Voilà pourquoi Hesse pouvait facilement être induit en erreur dans l'interprétation de ses résultats analytiques.

Tout récemment, il a trouvé pour une base, du reste, très-analogue à la cinchonine, la composition $C^{19}H^{22}N^2O$, et il en a déduit une différence qui, j'espère l'avoir démontré, n'existe pas.

Le point controversé est donc maintenant bien éclairé. J'espère donc voir disparaître les doutes qui subsisteraient encore relativement aux formules que j'ai proposées pour la cinchonine et la cinchonidine.

Vienne, laboratoire du professeur Lieben, juillet 1879.

---

# SUR LA CONSTITUTION DE LA CINCHONINE ET DE LA CINCHONIDINE

Par M. Zd.-H. Skraup.

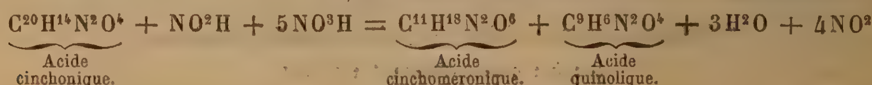
(*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCI, p. 291.)

Présentée à l'Académie de Vienne dans la séance du 17 juillet 1879.

Les résultats communiqués, il y a environ un an, des recherches (1) relatives à la composition des alcaloïdes susdits du quinquina, ainsi qu'aux produits de décomposition qui se produisent par l'action du permanganate de potassium sur ces alcaloïdes, étaient difficiles à accorder avec les résultats des recherches d'autres chimistes. A supposer que ces recherches fussent exactes, je devais mettre en doute, non-seulement les interprétations données aux travaux antérieurs, mais aussi quelques indications expérimentales.

Ainsi, l'hypothèse de Zorn (2), selon laquelle, dans les quatre alcaloïdes du quinquina exactement connus, 1 atome d'oxygène serait attaché sous forme d'hydroxyle, ne permettait pas d'expliquer comment l'acide formique se sépare si nettement de la cinchonine, de la cinchonidine, et, comme je l'ai montré tout récemment (3), de la quinine. D'autre part, les acides préparés par H. Weidel (4), au moyen de la cinchonine et de ses isomères, contredisaient, tant par la connexion que Weidel avait établie entre eux, dans son intéressant Mémoire, que par leurs formules, mes observations antérieures.

Selon Weidel, le premier produit d'oxydation de la cinchonine est de nature acide : c'est l'acide cinchonique $C^{20}H^{14}N^2O^4$. Il se décompose ultérieurement selon l'équation :



$$\underbrace{C^{20}H^{14}N^2O^4}_{\text{Acide cinchonique.}} + NO^2H + 5NO^3H = \underbrace{C^{11}H^{18}N^2O^6}_{\text{Acide cinchoméronique.}} + \underbrace{C^9H^6N^2O^4}_{\text{Acide quinolique.}} + 3H^2O + 4NO^2$$

Il fournit deux nouveaux acides, l'acide cinchoméronique et l'acide quinolique, ayant

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, p. 352 et 374.

(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. VIII, p. 279.

(3) *Justus Liebig's Annalen der chemie*, t. CXCIX, p. 344.

(4) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIII, p. 76.

respectivement 11 et 9 atomes de carbone; on ne peut déceler la formation d'acide carbonique et d'acide oxalique; la réaction se produit donc aussi nettement que possible.

Or, j'avais constaté que le prétendu acide carboxycinchonique de Caventou et Willm, acide dont l'identité avec l'acide cinchonique avait déjà été soupçonnée par Weidel et est réellement hors de doute, ainsi que je le démontre plus loin, ne se produit d'abord qu'aux dépens de la cinchoténine $C^{18}H^{20}N^2O^3$, c'est-à-dire d'un corps encore plus pauvre en carbone que la cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O$.

Deux possibilités se présentaient à l'esprit : l'acide cinchonique possède réellement la grandeur moléculaire qui lui est attribuée par Weidel et se décompose de la manière qui a été indiquée plus haut. Il doit être alors un dérivé de la cinchonine produit par fixation de carbone et son étude n'est importante qu'en seconde ligne pour la constitution de la substance mère. Ou bien il a la formule divisée par deux moitiés, il est un produit de dédoublement, et, dans ce cas, il fallait examiner la transformation de l'autre résidu de cinchonine.

Mais alors, il fallait concevoir autrement qu'on ne l'a fait jusqu'à présent la formation de l'acide quinolique et de l'acide cinchoméronique aux dépens de l'acide cinchonique, et vraisemblablement aussi la décomposition de ces acides.

La seconde hypothèse me parut, de prime abord, plus vraisemblable; et c'est là, en grande partie, la raison qui m'avait déjà décidé, il y a quelque temps (1), à regarder l'acide cinchoméronique comme de l'acide pyridicodicarbonique, explication qui a été complétement confirmée par le travail récemment publié de H. Weidel et M. von Schmitt (2). La matière qui m'a servi en premier lieu était le prétendu acide carboxycinchonique (20 grammes environ) que j'avais obtenu en même temps que de la cinchoténine ou aux dépens des eaux-mères non cristallisables de cette cinchoténine, au moyen de la solution de caméléon. L'acide carboxycinchonique a pu être préparé pur; à cet effet, il a été cristallisé dans l'eau bouillante et purifié au moyen de noir animal récemment calciné. L'examen de cet acide, exposé plus loin, m'a appris qu'il était complétement identique avec l'acide cinchonique de Weidel. Le désir d'obtenir de plus grandes quantités de cet acide dans des conditions permettant l'étude des corps se produisant simultanément m'a décidé à reprendre d'anciennes expériences.

Déjà, il y a plusieurs années, poursuivant l'étude commencée par Rochleder et par moi, action de l'acide chromique sur la cinchonine, j'avais trouvé que cette dernière, lorsqu'on observe les proportions qui avaient été suivies alors (1 molécule de cinchonine, 3 atomes d'oxygène) se transforme partiellement en produit graisseux et fournit aussi une quantité assez notable d'un acide cristallisant bien. Ses propriétés et notamment celles qu'il a de former un sel de cuivre insoluble bleu violet rendaient son identité avec l'acide cinchonique presque certaine. Quelques expériences, fondées sur des rendements obtenus dans les conditions alors observées, expériences dans lesquelles l'acide formé était pesé à l'état de sel d'argent ou de sel de cuivre, apprirent bientôt les conditions les plus favorables. Ce sont celles qui ont été appliquées avec succès dans les expériences suivantes; elles concordent de très-près avec celles indiquées par Konig (3).

## OXYDATION DE LA CINCHONINE PAR L'ACIDE CHROMIQUE

Pour préparer l'acide cinchonique, 50 grammes de cinchonine de commerce ont été dissous avec 160 grammes d'acide sulfurique concentré dans 1^lit.5 d'eau environ, et chauffés à l'ébullition; puis, j'ai laissé couler dans le liquide, au moyen d'un entonnoir à gouttes, la solution aqueuse de 110 grammes d'acide chromique.

La décoloration de l'acide chromique ne commence qu'à l'ébullition, et ici également, au bout seulement de quelque temps, bien qu'on ait ajouté beaucoup de l'agent d'oxy-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 230.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1146.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 97.

dation; elle se poursuit avec un violent dégagement de gaz. Ce gaz contient, comme l'indique la réaction par l'eau de baryte, une grande quantité d'acide carbonique.

La fusion de la solution d'acide chromique a été réglée, une fois la première réaction passée, de telle sorte que la couleur du contenu du matras ne fût pas trop jaunâtre. Après plusieurs heures d'ébullition, pendant lesquelles on remplace l'eau qui s'évapore, le liquide est presque toujours coloré en vert pur, ce que, du reste, on obtient facilement au moyen de quelques gouttes d'acide sulfureux. On peut faire observer qu'un excès modéré d'acide chromique ne nuit pas notablement. Des expériences, exécutées sur une petite échelle, ont donné, avec de grandes quantités d'acide chromique, le même rendement que d'autres expériences dans lesquelles on avait observé les proportions antérieures. Il n'a pas été possible non plus, après ébullition prolongée, d'obtenir des liquides verts, ce qui dépend du caractère particulier qui affecte le produit principal de l'oxydation, l'acide cinchonique, de ne pas être attaqué sensiblement par l'acide chromique à l'ébullition. Avec trop peu d'acide chromique, le rendement diminuait selon la dose.

Pour séparer l'acide cinchonique, j'ai usé de deux méthodes : celle qui a été décrite en second lieu a été employée dans des essais préliminaires, puis remplacée par la première, sans contredit la plus commode, et reprise seulement lorsque la nature des substances, se produisant en même temps que l'acide cinchonique, a rendu la chose désirable.

I. Le liquide d'oxydation est précipité, encore chaud, par l'ammoniaque; on arrive facilement à trouver le point où il n'y a en solution ni sel de chrome, ni oxyde de chrome. Dans ce dernier cas, il est bon de chauffer au bain-marie, le précipité de chrome devenant ainsi plus facilement filtrable; une petite quantité d'oxyde de chrome, d'ailleurs, ne nuit pas. Les précipités, de couleur légèrement jaunâtre, que l'on obtient de la manière la plus avantageuse en filtrant et en lavant systématiquement à l'eau chaude plusieurs précipités, sont un peu concentrés au bain-marie, on remarque alors une odeur rappelant celle de l'acétamide, ainsi que Kœnigs l'a aussi constaté. Le liquide neutralisé aussi exactement que possible (il devient acide à l'évaporation) est maintenant additionné d'acétate de cuivre et chauffé quelque temps encore. Il se sépare au bout de peu de temps des cristaux bleu violet foncé de cinchonate de cuivre, lesquels, lavés à l'eau froide et suspendus dans l'eau chaude, sont décomposés par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, séparé chaud encore du sulfure de cuivre (1), se prend bientôt en une bouillie d'aiguilles flexibles excessivement fines que l'on fait recristalliser dans l'eau en recourant au charbon animal, et qui fournissent aussi immédiatement de l'acide cinchonique pur. Évaporées, les lessives-mères fournissent de nouvelles quantités de cet acide; mais, jusqu'à la dernière goutte, elles ne donnent pas d'autre acide.

II. Pour précipiter, on choisit, au lieu d'ammoniaque, de la baryte caustique (2). Voici le procédé :

On introduit dans l'eau bouillante la quantité voulue de baryte caustique, puis on ajoute insensiblement le mélange oxydant étendu de même volume d'eau. Il est absolument nécessaire d'opérer la précipitation à l'ébullition et peu à peu, si on ne veut pas gêner inutilement les opérations suivantes. A cette occasion également, on perçoit l'odeur susmentionnée. Après le dépôt du précipité, on décante au moyen d'un siphon, on fait bouillir

---

(1) A cette occasion, comme, en général, en décomposant les sels de cuivre par l'hydrogène sulfuré, j'ai très-souvent observé que le sulfure de cuivre ne se séparait pas complétement lorsqu'on introduisait ce gaz pendant une ébullition continue. Très-fréquemment, il se produit des liqueurs filtrées verdâtres qui contiennent apparemment en suspension du sulfure de cuivre finement divisé; les filtres s'obstruent; les liqueurs filtrées, en absorbant de l'oxygène, régénèrent les sels de cuivre, et autres inconvénients. De tous les moyens par lesquels j'ai essayé d'y remédier, il n'y en a qu'un qui a été efficace, mais son efficacité s'est maintenue : c'est d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique au liquide à traiter par l'hydrogène sulfuré.

(2) Kœnigs (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 97) a procédé d'une manière analogue. La décomposition opérée par lui des sels de baryte par l'acide chlorhydrique n'est point avantageuse, selon mes expériences, car le rendement est tout à fait réduit. Kœnigs, du reste, n'a pas communiqué le rendement de ses expériences.

de nouveau quelque temps avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de baryte caustique, et l'on répète cette dernière opération jusqu'à ce que la solution ne contienne qu'une faible quantité de sels organiques. Il est à peine possible d'épuiser complétement en opérant sur des quantités considérables quelconques, car le précipité de chrome retient, avec une ténacité extraordinaire, les sels de baryte qui, par eux-mêmes, sont assez facilement solubles dans l'eau. Ce qui est le plus avantageux, c'est de laver par décantation en faisant bouillir chaque fois, en épuisant chaque fois par l'ébullition, puis d'exprimer chaque fois, de faire bouillir de nouveau, et d'opérer systématiquement ainsi avec plusieurs précipités.

La solution de sel de baryte ainsi obtenue est généralement incolore. Rarement elle est jaune faible, mais elle devient assez foncée pendant l'évaporation. On la décompose chaude encore et n'étant point encore trop concentrée par un peu d'acide sulfurique en excès; on sépare ensuite au moyen du filtre le sulfate de baryum précipité; elle fournit ainsi une abondante cristallisation d'acide cinchonique très-pur. On additionne ensuite la lessive-mère, à l'ébullition, de carbonate de plomb jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acide sulfurique en dissolution, on déplombe le liquide filtré au moyen de l'hydrogène sulfuré. Ce liquide devient, lui aussi, presque incolore, et on l'évapore. On peut obtenir de la sorte une seconde cristallisation; on peut de même en extraire une troisième, une quatrième de la lessive-mère devenant de plus en plus épaisse et de plus en plus brune. Toutefois, toutes ces cristallisations sont à peine colorées.

Le rendement total en acide cinchonique était de 50.4 pour 100 (200 grammes de cinchonine); le rendement, d'après la première méthode, était de 47.6 pour 100, par conséquent un peu moindre. S'il s'agissait précisément d'obtenir cet acide, l'infériorité d'ailleurs insensible du rendement serait largement compensée par la plus grande rapidité et la plus grande commodité du premier procédé (1).

### AUTRES PRODUITS D'OXYDATION DE LA CINCHONINE

Les vapeurs d'eau qui se dégagent pendant l'oxydation de la cinchonine possèdent une réaction nettement acide et une odeur acide particulière.

Pour déceler les produits volatils d'oxydation, 20 grammes de cinchonine ont été oxydés comme il est décrit plus haut; les vapeurs d'eau qui se dégageaient ont été condensées au moyen d'un réfrigérant Liebig. En outre, l'oxydation terminée, elles ont été échauffées, plusieurs heures durant, dans un courant de vapeur d'eau.

Il a passé un liquide à réaction nettement acide, lequel, additionné de nitrate d'argent, a fourni un précipité cristallin. Dans le liquide nageaient des flocons d'un corps blanc, qui avait comme une odeur de pomme de sapin fraîche. Ce dernier corps était en quantité si faible que je n'ai pu constater que son insolubilité dans la lessive de potasse.

L'acide distillé avec la vapeur d'eau était aussi en très-petite quantité; le liquide distillé en question a été neutralisé au moyen de 0gr.3 de $NaOH$; la masse saline évaporée a laissé un résidu qui était particulièrement insoluble dans l'eau et qui était essentiellement de nature organique.

La solution aqueuse contenait du carbonate de sodium; elle a fourni, neutralisée par l'acide nitrique et par le nitrate d'argent, un précipité blanc noircissant rapidement en passant par le jaune et le brun, ainsi qu'un miroir d'argent; elle se composait donc en grande partie de formiate de sodium.

Quoi qu'il en soit, ces expériences avaient clairement démontré que cette substance solide, se présentant par traces, ne peut être le produit principal de dédoublement, se formant en même temps que l'acide cinchonique; qu'elle est plutôt d'origine secondaire, si même elle n'est pas un dérivé de la *cinchotine*, dont j'ai pu constater la présence jusqu'au-

---

(1) Non-seulement, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque, il ne se précipite que de l'oxyde de chrome, et le lavage en est beaucoup plus facile. Autre avantage : l'oxyde de chrome ne retient pas d'acide; partant, il devient tout à fait inutile d'épuiser par l'ébullition ou de laver péniblement.

jourd'hui encore dans toute cinchonine de commerce. La formation de l'acide formique ou de l'acide carbonique sera expliquée plus en détail.

Par contre, on a pu, dans la liqueur séparée du cinchonate de cuivre par filtration, déceler d'abondantes quantités de substances organiques. La solution, débarrassée de cuivre par l'hydrogène sulfuré, a été, après oxydation, évaporée à siccité, épuisée par l'alcool, et la solution brune a été encore une fois séparée de la sorte, autant que possible, du sulfate d'ammonium.

Du liquide finalement acidulé par l'acide acétique se sont séparés et ont cristallisé, après que j'ai eu évaporé presque à siccité, les feuillets que l'alcool, dans lequel ils sont insolubles, a séparés de la lessive-mère brune et de l'eau, qui les dissout très-facilement, en tables magnifiquement développées. Mais cet acide était en quantité trop faible; il contenait encore, ainsi que j'ai pu le prouver au moyen de l'acétate de cuivre, un peu d'acide cinchonique, si bien que j'ai dû renoncer à cette étude. De même ont échoué toutes mes tentatives pour séparer de la lessive-mère un sel cristallisé ou simplement insoluble.

Dans les expériences que j'ai faites pour séparer quelque chose par agitation avec de l'éther, après oxydation par l'acide chromique, je n'ai obtenu qu'un peu d'acide cinchonique.

Comme je l'ai déjà mentionné, j'ai traité, en conséquence de la circonstance susmentionnée, les produits d'oxydation de la cinchonine au moyen de baryte caustique, pour obtenir facilement des solutions ne contenant que le corps cherché.

Lorsque les derniers restes d'acide cinchonique ont été séparés de la lessive-mère susdite, elle s'est évaporée en un sirop brunâtre, à réaction acide, qui, après avoir reposé pendant plusieurs semaines, pesait à peu près 75 grammes. Bien que, dans les très-nombreux essais que j'ai faits en petit pour obtenir l'acide ou un de ses sels sous une forme satisfaisante, j'aie pu souvent observer des dépôts cristallins, les opérations en grand n'ont jamais donné qu'un résultat négatif. En outre, je pouvais toujours obtenir, par toutes sortes d'artifices, de petites quantités d'acide cinchonique.

Tout ce que j'ai pu constater, c'est que la plupart des sels, qui sont solubles dans l'eau à souhait, ne sont pas absorbés par l'alcool, et qu'au moins à l'état brut, ils sont amorphes et extrêmement hygroscopiques.

On peut faire observer aussi que l'odeur rappelant l'acétamide provient de cet acide ou des sels de cet acide. Il doit être encore constant que cette substance acide amorphe est le produit de réaction formé en même temps que l'acide cinchonique. Je désire me réserver en tout sens l'étude ultérieure de ce produit, étude dont le succès est d'importance pour la constitution de la substance mère.

### OXYDATION DE LA CINCHONIDINE

Cette oxydation a été opérée exactement de la manière décrite pour la cinchonine; elle a fourni exactement aussi les mêmes produits. Weidel (à l'endroit sus-mentionné) a déjà dit incidemment que cet alcaloïde, lors de l'oxydation par l'acide nitrique, lui a fourni les mêmes produits que la cinchonine traitée de même.

La seule différence qui s'est révélée, c'est que la cinchonidine est plus difficilement attaquée par l'acide chromique et donne un rendement un peu inférieur en acide cinchonique. Par le traitement à la baryte caustique susdécrit, etc., on obtient ici également un acide incristallisable, dont les propriétés ont la plus grande analogie avec celles de l'acide tiré de la cinchonine.

### *Acide cinchonique.*

Les propriétés de l'acide cinchonique préparé de diverses manières, c'est-à-dire : *a*, par le permanganate de potassium au moyen de la cinchonine, puis par l'acide chromique; *b*, au moyen de la cinchonine; *c*, au moyen de la cinchonidine, sont absolument concordantes, et j'ai trouvé qu'elles correspondaient, *grosso modo,* aux indications de Weidel sur ce sujet. Je me bornerai donc à mentionner ce qui dépasse ces indications ou les redresse. Quand

on chauffe l'acide cinchonique, il y a déjà un faible brunissement bien au-dessous du point de fusion ; il se ramollit entre 235 et 236 degrés ; il fond entre 233 et 231 degrés [sans correction (1)] ; il se prend, en refroidissant, à l'état cristallin.

L'acide a été obtenu sous les deux modifications décrites par Weidel. En ce qui concerne les circonstances dans lesquelles se forme l'un ou l'autre, j'ai trouvé que le chauffage plus ou moins prolongé des solutions n'a aucune influence, comme le pense Weidel. Au moyen de solutions aqueuses saturées, on obtient toujours, même à froid, la modification cristalline café. De même, quand une solution d'acide, potassique ou ammoniacale, est décomposée par un acide plus fort. L'acide, cristallisant en prismes compacts ou en tables, est de nouveau obtenu au moyen de solutions étendues, abandonnées à la cristallisation lente ; mais il se forme parfois au moyen de l'acide libre de la première modification. Le froid, ainsi que la présence d'acides minéraux et d'acide acétique, paraissent favoriser cet effet.

Les deux variétés contiennent de l'eau de cristallisation. (Selon Weidel, la modification café est anhydre.) Elles la perdent facilement et complètement dès 100 degrés, et non pas dès 222 degrés, ainsi que Weidel l'explique.

L'analyse de l'acide desséché a donné les chiffres suivants :

A. *Prétendu acide carboxycinchonique* (2).

1. 0gr.2257 ont donné 0.5694 de $CO^2$ et 0.0982 de $H^2O$.
2. 0gr.2207 — 0.5624 — 0.0829 —
3. 0gr.2475 — 0.6296 — 0.1860 —
4. 0gr.3429 — 26cc.4 de N, à 0°, pour 745mm.6.

B. *Acide provenant de la cinchonine et de l'acide chromique.*

5. 0gr.2546 ont donné 0.6437 de $CO^2$ et 0.0982 de $H^2O$.
6. 0gr.2060 — 0.5232 — 0.0739 —
7. 0gr.2733 — 21cc.5 de N, à 28°.8, pour 742mm.3.

C. *Acide provenant de la cinchonidine.*

8. 0gr.2373 ont donné 0.5990 de $CO^2$ et 0.0934 de $H^2O$.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 68.80 | 69.49 | 69.37 | ..... | 68.95 | 69.27 | ..... | 68.84 |
| H | 3.95 | 4.17 | 3.86 | ..... | 4.27 | 3.98 | ..... | 4.37 |
| N | ..... | ..... | ..... | 8.18 | ..... | ..... | 8.31 | ..... |

| | Calculé pour $C^{10}H^7NO^2$. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|
| C | 69.36 | 69.12 |
| H | 4.04 | 4.10 |
| N | 8.09 | 8.24 |

Ces nombres, d'une part, confirment la composition empirique, déterminée par Weidel, de l'acide cinchonique ; d'autre part, ils démontrent d'une manière certaine que l'acide carboxycinchonique est identique avec ce dernier.

La teneur de l'acide cinchonique tabulaire ou prismatique en eau de cristallisation est, conformément à l'observation de Weidel, égale à 2 molécules.

(1) Ces points de fusion et tous les suivants ne sont valables que pour un chauffage aussi rapide que possible, la substance ayant été portée dans le bain déjà à un haut degré. Lorsqu'on chauffe trop lentement, tous les points de fusion s'abaissent de 1 degré, de 2 degrés, et même davantage. Si, dans ma brève communication (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t, XII, p. 230), j'ai indiqué un point de fusion un peu différent, c'est que, maintenant, je me sers toujours de l'appareil Schulze.

(2) Par la suite, également, les combinaisons obtenues au moyen des trois acides susnommés seront distinguées par les lettres *a*, *b*, *c*.

*a.* $0^{gr}.4153$ ont fourni 0.0719 de $H^2O$.

| | Calculé pour $C^{10}H^7NO^2, 2H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $H^2O$............ | 17.22 | 17.43 |

Par contre, je ne puis, comme je l'ai mentionné, confirmer son dire de l'anhydricité de l'acide qui cristallise en fines aiguilles. Des échantillons, qui étaient restés jusqu'à huit jours exposés à l'air sur des plaques poreuses ou sur du papier à filtre, contenaient des quantités d'eau considérables. Comme il s'agissait principalement pour moi d'exclure à coup sûr la présence d'humidité adhérant mécaniquement, j'ai en général desséché à l'air libre plus longtemps même qu'il n'eût été nécessaire. Les nombres trouvés trop petits pour cette cause sont donc d'autant plus démonstratifs pour la teneur en eau de cristallisation, mais ils indiquent aussi que l'acide tombe en efflorescence, d'abord assez lentement, ensuite plus lentement.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *a.* | $0^{gr}.2381$ | ont fourni | 0.0174 | de $H^2O$ | = 7.36 | pour 100 de $H^2O$. |
| *a.* | $0^{gr}.2541$ | — | 0.0209 | — | = 8.22 | — |
| *a.* | $0^{gr}.2413$ | — | 0.0195 | — | = 8.08 | — |
| *a.* | $0^{gr}.2641$ | — | 0.0218 | — | = 8.25 | — |
| *b.* | $0^{gr}.2963$ | — | 0.0225 | — | = 7.59 | — |
| *b.* | $0^{gr}.2737$ | — | 0.0191 | — | = 6.97 | — |
| *c.* | $0^{gr}.2556$ | — | 0.0182 | — | = 7.10 | — |

La teneur en eau, calculée pour un acide $C^{10}H^7NO^2 + H^2O$, est de 9.42 pour 100. Les nombres précédents s'écartent partiellement si peu de cette valeur calculée que l'on est autorisé à admettre: l'acide qui n'est aucunement tombé en efflorescence possède la composition précédente.

Parmi les *sels de l'acide cinchonique*, je n'ai examiné que ceux déjà préparés par Weidel pour démontrer en toute direction l'identité de l'acide carboxycinchonique, ainsi que de l'acide obtenu au moyen de la cinchonine, sur lequel rien n'avait été publié, sauf une courte communication, avec l'acide produit au moyen de la cinchonine.

*Sel d'argent.* — Ce sel est aussi presque insoluble dans l'eau chaude; l'acide nitrique étendu le dissout peu. On peut l'obtenir sous forme de cristaux bien nets, en faisant évaporer la solution aqueuse. 200 ou 350 centimètres cubes ne fournissent que quelques aiguilles excessivement fines. On obtient le sel sous la même forme en faisant lentement passer de l'acide carbonique par la solution ammoniacale du sel d'argent.

*a.* $0^{gr}.1941$ ont donné 0.3025 de $CO^2$, 0.0396 de $H^2O$ et 0.0749 de Ag.

| | Calculé pour $C^{11}H^6NO^2Ag$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C............... | 42.85 | 42.53 |
| H............... | 2.14 | 2.26 |
| Ag.............. | 38.57 | 38.60 |

*Sel de cuivre.* — Préparé selon les indications de Weidel, il avait aussi les propriétés indiquées. Il est facilement soluble dans les acides minéraux étendus; il est attaqué même par l'acide acétique.

*a.* 1. $0^{gr}.3032$ ont fourni 0.0592 de CuO.
*c.* 2. $0^{gr}.3939$ — 0.0762 —

| | Calculé pour $(C^{10}H^6NO^2)^2$. | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. |
|---|---|---|---|
| Cu......... | 15.56 | 15.59 | 15.45 |

*Sel de calcium.* — Lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans la solution de l'acide, exactement neutralisée par l'ammoniaque, il se précipite, après un repos prolongé, des

prismes épais ou des tables bien développées, lesquels, en général, sont colorés en jaune faible. Deux fois, en deux préparations, le sel a été obtenu à l'état anhydre; Weidel y a trouvé 6.56 pour 100 d'eau. Les cristaux qui, grâce à leur constitution, ont pu être débarrassés très-facilement de l'humidité adhérente et qui possédaient des faces parfaitement brillantes, ne présentant aucune trace d'efflorescence, n'ont perdu aucune partie de leur poids, ni à 100 degrés, température à laquelle Weidel a desséché, ni à 160 degrés.

Les cristaux, quand on les chauffe, décrépitent violemment, ce qui tient à une trace de lessive-mère qu'ils renferment. Ainsi s'expliquent aussi les nombres un peu trop bas qui ont été obtenus.

*b.* 1. $0^{gr}.3633$ ont fourni 0.1224 de $CaSO^4$.
*c.* 2. $0^{gr}.4236$ — 0.1433 —

| | Calculé pour $(C^{10}H^6NO^2)^2Ca$. | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. |
|---|---|---|---|
| Cu ......... | 10.41 | 9.98 | 9.95 |

*Sel de platine.* — La combinaison obtenue, comme Weidel l'indique, à l'état anhydre, est déjà assez soluble dans l'eau froide.

*b.* 1. $0^{gr}.3872$ ont fourni 0.0999 de Pt.
*c.* 2. $0^{gr}.4057$ — 0.1042 —

| | Calculé pour $(C^{10}H^7NO^2)^2H^2Cl^6Pt$. | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. |
|---|---|---|---|
| Pt.......... | 26.02 | 25.80 | 25.68 |

Pour être fixé au sujet de la grandeur moléculaire douteuse de l'acide cinchonique, j'ai cherché à en préparer l'éther méthylique au moyen du sel d'argent de cet acide et de l'iodure de méthyle. J'espérais que cet éther pourrait se gazéifier sans décomposition, propriété qui n'appartient pas à l'acide libre ou ne lui appartient que dans une mesure très-restreinte. Ainsi que je l'ai déjà indiqué précédemment, je n'ai pas pu isoler de substance pure. Les expériences ultérieures n'ont pas réussi. Inutile donc de les décrire.

Vraisemblablement, la cause de cet échec tient à ce que l'éther méthylique formé se charge d'iodure de méthyle et que la réaction en devient plus compliquée.

Mais je suis arrivé autrement à acquérir la certitude.

Weidel, dans son Mémoire déjà cité souvent, a dit que l'acide cinchonique fournit des sels acides difficiles à préparer cristallisés et purs; mais il ne les a pas cités.

L'existence de sels acides ne doit pas entraîner la duplication de la formule d'un acide, lorsque cette formule est, du reste, vraisemblable. Il suffit de voir l'acide acétique, etc.; mais la non-préparabilité de tels sels doit rendre vraisemblable l'exactitude de la formule simple ou de la formule divisée par deux.

J'ai cherché d'abord à préparer un sel d'argent acide. Le sel desséché à 100 degrés a été saturé exactement jusqu'à la moitié avec une solution ammoniacale titrée, puis additionné d'un peu de nitrate d'argent en excès. Le précipité formé ressemblait extérieurement aux sels neutres, à tel point que l'on s'y serait mépris. Il a fourni, après dessiccation autour de l'acide sulfurique, les résultats suivants :

$0^{gr}.3304$ ont donné 0.1262 d'argent.

| | Calculé pour $C^{20}H^{13}N^2O^4Ag$. | Calculé pour $C^{10}H^6NO^2Ag$. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Ag.......... | 23.84 | 38.57 | 38.45 |

C'est donc le sel neutre qui s'est produit dans les conditions indiquées, et la difficile solubilité de la plupart des autres sels neutres autorise à penser que l'on obtiendrait

également pour eux des résultats analogues. Ainsi, le sel de cuivre s'est séparé à plusieurs reprises de solutions assez acides, par un long repos.

2 grammes d'acide ont été dissous à une douce chaleur dans un peu plus de 100 centimètres cubes d'eau; 50 centimètres cubes ont été neutralisés exactement par la potasse, puis mélangés de 50 autres centimètres cubes de la solution acide. La solution, un peu évaporée, étant placée au-dessus de l'acide sulfurique, a fourni d'abord deux cristallisations d'acide pur, en filaments très-caractéristiques; ces filaments ont été lavés avec un peu d'eau et bien pressés, évaporés ensuite avec de l'acide sulfurique concentré qui ne doit pas laisser le moindre résidu. Les deux cristallisations pesaient environ 0gr.09.

J'ai pu séparer, à l'aide d'un peu d'eau, les petites quantités d'acides libres qui adhéraient au sel de potassium provenant de la lessive-mère finalement desséchée; puis, en faisant évaporer encore une fois, j'ai pu obtenir ce sel sous forme de belles aiguilles pointues, développées isolément. Weidel décrit le sel de potassium comme une masse en choux-fleurs.

On ne voit pas pourquoi l'acide cinchonique, s'il possédait la formule double, ne fournirait pas un seul acide; la formule $C^{10}H^7NO^2$ paraît donc établie avec certitude.

La composition des *combinaisons de l'acide cinchonique avec les acides minéraux*, combinaisons qui n'ont pas été préparées jusqu'à présent, s'accordent parfaitement avec cette formule.

J'ai suspendu de l'acide cinchonique dans de l'eau chaude, et, en chauffant légèrement, j'ai ajouté un sel acide minéral jusqu'à ce que la solution ait été complète. Les liquides, un peu concentrés au bain-marie ont fourni par le refroidissement des combinaisons doubles; celles-ci ont été débarrassées de la lessive-mère, sur des plaques poreuses, sans être mises en contact avec de l'eau.

*Combinaison avec l'acide sulfurique.* — Longs prismes jaunâtre faible, ayant aussi une épaisseur considérable, quand l'évaporation a été lente. Lavés sur un filtre avec peu d'eau, ils se sont décomposés et ont laissé de l'acide cinchonique. Toutefois, si l'on plonge directement la combinaison dans l'eau, l'acide libre qui se produit d'abord se dissout de nouveau, surtout quand on chauffe, et le sel primitif se sépare encore une fois. Le sel se comporte de même en présence de l'alcool.

0gr.6025 ont fourni 0.3175 de $BaSO^4$.

| | Calculé pour $(C^{10}H^7NO^2)^2H^2SO^4$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $H^2SO^4$........ | 22.07 | 22.16 |

*Combinaison avec l'acide chlorhydrique.* — Très-semblable à la précédente par l'aspect et les propriétés. Quand on chauffe longtemps au bain-marie, l'acide chlorhydrique se dégage.

0gr.5461 ont fourni 0.3453 de AgCl.

| | Calculé pour $C^{10}H^7NO^2HCl + H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| HCl........... | 16.04 | 16.08 |

*Combinaison avec l'acide nitrique.* — Par cristallisations rapides, aiguilles absolument fines, groupées en rayons; par cristallisation longue, grands prismes compactes à aiguilles, arêtes longues à peu près de 1 centimètre.

0gr.3226 ont fourni 35cc.6 de N à 25°.8 pour 749mm.6.

| | Calculé pour $C^{10}H^7NO^2HNO^3$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| N............. | 11.86 | 11.85 |

Pour ces corps non plus, on ne voit pas pourquoi, si l'acide cinchonique était $C^{20}H^{14}N^2O^4$,

il se formerait directement les combinaisons dites *acides*, selon la désignation ordinaire, et pourquoi les combinaisons neutres ne se formeraient pas d'abord.

Kœnigs a démontré que l'acide cinchonique distillé avec de la chaux fournit un rendement satisfaisant de quinoline. J'avais aussi trouvé que le sel de calcium de l'acide quinolique fournit par distillation un liquide qui présente toutes les réactions de la quinoline. J'ai interrompu cette recherche lorsque Kœnigs publia son travail.

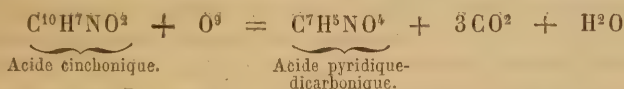
Il ne peut plus subsister de doute maintenant : l'acide cinchonique est de l'acide quinolique-monocarbonique. Les expériences suivantes fourniront quelques indications relatives à sa constitution.

### OXYDATION DE L'ACIDE CINCHONIQUE

Les acides obtenus par Weidel, à côté de l'acide cinchonique, apparaissent maintenant sous un nouveau jour. Il n'est plus besoin d'expliquer comment l'acide quinolique $C^9H^4(OH)^2(NO^2)N$, étant une nitrodioxyquinoline, se forme aux dépens de l'acide cinchonique. J'ai déjà dit qu'il y a quelque temps que j'ai regardé l'acide cinchoméronique comme de l'acide pyridique-dicarbonique ; H. Weidel et M. von Schmidt sont arrivés récemment aussi à ce résultat. L'acide oxycinchoméronique $C^{11}H^8N^2O^8$ ne pouvait donc guère être considéré autrement que comme de l'acide oxypyridique-dicarbonique, car, selon Weidel, il peut être obtenu par oxydation de l'acide *dicarbonique* au moyen de l'acide nitrique, et, du reste, il fournit également la même série azotée que l'acide dicarbonique.

La transformation de l'acide cinchonique, considérée comme de l'acide quinolique-monocarbonique en acides pyridiques-carboniques, a un intérêt théorique, car elle fournit un argument important à l'appui des formules de structure de la quinoline et de la pyridine proposées par Kœrner.

Cette transformation a été tentée au moyen du permanganam de potassium, et les proportions ont été adaptées à l'équation :



$$\underbrace{C^{10}H^7NO^2}_{\text{Acide cinchonique.}} + O^9 = \underbrace{C^7H^5NO^4}_{\text{Acide pyridique-dicarbonique.}} + 3CO^2 + H^2O$$

20 grammes d'acide cinchonique ont été transformés en sel de potassium ; ce sel a été dissous dans 1lit.5 d'eau environ ; puis j'ai chauffé au bain-marie et j'ai ajoutté, goutte à goutte, en remuant constamment, la quantité calculée d'une solution de caméléon à 3 pour 100. La décoloration du liquide d'oxydation se produit d'abord rapidement, mais, à la fin, très-lentement. Le liquide jaunâtre séparé, par filtration et par pression, du précipité de manganèse, a été faiblement acidulé par l'acide acétique à chaud et additionné d'acétate de cuivre ; ce n'est que lorsqu'une grande quantité de ce dernier a eu été ajoutée qu'il s'est formé un précipité cristallin d'un beau bleu de ciel, qui, après dépôt complet, a été lavé à l'eau froide, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré, sous l'eau chaude. Le liquide, coloré en rose faible, a fourni, lorsqu'il a été concentré fortement, des feuillets entremêlés, de manière à former des croûtes d'un acide qui n'était pas l'acide cinchoméronique attendu, acide pyridique-dicarbonique proprement dit, mais qui était *l'acide oxycinchoméronique* de Weidel.

La liqueur, séparée par filtration du sel de cuivre décrit plus haut, a donné instantanément, avec le chlorure de calcium, un précipité brunâtre qui n'était pas du sulfate de chaux et qui, chauffé sur la feuille de platine, ne s'est noirci que très-faiblement, sans laisser de produit de décomposition visible ; ce précipité était donc de l'oxalate de chaux.

Guidé par l'idée qu'il devait s'être formé, dans la première phase, de l'acide cinchoméronique qui ne se transformait en l'oxyacide que par oxydation ultérieure, j'ai fait un second essai d'oxydation en n'ajoutant de la solution de caméléon que jusqu'à ce qu'un spécimen d'essai, filtré, fournit après neutralisation par l'acide acétique et l'acétate de cuivre un précipité verdâtre pulvérulent, et que les cristaux caractéristiques du cincho-

nate de cuivre n'apparussent plus, même après un long repos, par conséquent jusqu'à ce que l'acide cinchonique eût été complétement décomposé. La quantité de solution de caméléon qui était nécessaire pour atteindre ce point était précisément les trois quarts de celle employée dans la première expérience. J'ai procédé ensuite, comme il a été décrit plus haut, et j'ai obtenu encore une fois une solution acide, colorée en rose faible, qui a fourni d'abord des cristaux granuleux d'un acide très-difficilement soluble dans l'eau, puis les croûtes brunâtres de l'oxyacide.

L'acide difficilement soluble correspondait complétement par toutes ses propriétés, et, par son aspect, à la description de l'acide cinchoméronique; il a donné avec le fer la même réaction que Kœnigs (1) indique pour l'acide dicarbonique, réaction obtenue par ce chimiste au moyen de l'oxydation de la quinoline. Toutefois, le sel a donné à l'analyse des nombres qui rendaient vraisemblable un mélange considérable d'acide cinchonique. Un fait d'accord avec ce qui précède, c'est que, lors de la précipitation fractionnée de la solution de l'acide par l'acétate de cuivre, il s'est précipité d'abord un sel de cuivre bleu verdâtre, puis un mélange de ce sel avec des grains nettement violet foncé. Après divers essais malheureux, j'ai réussi à opérer nettement la séparation, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique au liquide précipité par l'acétate de cuivre.

Le cinchonate de cuivre est resté complétement en solution. Il m'a été facile de l'obtenir à l'état de pureté complète en faisant évaporer et en abandonnant au repos cette solution. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, le précipité, insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu, n'a donné que l'oxyacide, sans qu'il fût possible de trouver dans les lessives-mères la trace d'autres acides.

J'ai exécuté cette opération également pour d'autres fractions et j'ai démontré ainsi qu'à côté de l'acide cinchonique inaltéré, il n'y a que la substance décrite par Weidel sous le nom d'*acide oxycinchoméronique*, ce qui rectifie la supposition, facile à expliquer, à laquelle je m'étais précédemment (2) associé, sur les indications de Weidel, supposition relative à la transformation de l'acide cinchoméronique en l'oxyacide.

Il y a lieu de mentionner, toutefois, que l'acide cinchonique forme, avec l'oxyacide encore bien plus facilement soluble, un mélange si difficilement soluble que ce dernier reste en apparence inaltéré, même par plus de quatre cristallisations. Ce mélange cristallise à l'état anhydre, tandis que les deux acides qui le composent renferment de l'eau de cristallisation. L'analyse a montré que ledit mélange serait constitué par 1 molécule de chacun des deux acides.

| | Calculé. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|
| C.............. | 56.25 pour 100. | 56.00 pour 100. |
| H.............. | 3.12 — | 3.44 — |

Le premier produit d'oxydation de l'acide cinchonique est incontestablement l'acide dit *oxycinchoméronique*. On ne peut déceler, comme membre intermédiaire, l'acide cinchoméronique, ni un autre acide azoté. Par contre, il se forme accessoirement une quantité assez importante d'acide oxalique, mais il ne se forme jamais de trace d'ammoniaque. D'après ce qui a été dit et d'après la constitution, qui sera décrite plus tard, de l'acide oxycinchoméronique, il est vraisemblable que les assertions de Weidel, selon lequel, pendant la décomposition de l'acide cinchonique, il ne formerait ni acide carbonique, ni acide oxalique, et l'acide cinchonique se transformerait, par oxydation opérée au moyen de l'acide nitrique, en acide cinchoméronique, reposent sur une erreur.

Le rendement est très-satisfaisant. En employant la quantité mentionnée en premier lieu, j'ai obtenu, au moyen de 21gr.5 d'acide cinchonique, 12 grammes d'acide oxycinchoméronique et 2 grammes d'oxalate de calcium. Dans une autre expérience, j'ai obtenu, au moyen de 22 grammes d'acide cinchonique, 15gr.5 d'oxyacide. Avec des quantités moin-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 983.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1107.

dres de l'agent oxydant, j'ai obtenu, de 22 grammes de la substance-mère, 16 grammes de mélange d'acides, mélange d'où j'ai pu séparer environ 4 grammes d'acide cinchonique.

Je crois pouvoir recommander, comme la meilleure proportion à choisir, 1 gramme d'acide cinchonique et 4gr.5 de permanganate de potassium.

### PRODUIT D'OXYDATION DE L'ACIDE CINCHONIQUE

Ce produit, d'après son aspect, ses solubilités, la coloration rouge que lui donnent les sels de fer, est identique avec l'acide que Weidel a décrit sous le nom d'*acide cinchoméronique.*

M. le professeur von Lang a eu la bonté d'examiner ce produit au point de vue cristallographique et a trouvé les mêmes valeurs que Ditscheiner (1) avait observées pour l'acide de Weidel. Ce corps se dissout très-facilement dans l'eau chaude; la solubilité dans l'eau froide ne dépasse guère 1 : 60; la solubilité dans l'alcool absolu est presque nulle; la solubilité dans l'alcool absolu est beaucoup moindre que dans l'eau. Les solutions concentrées sont colorées en rouge sang par le sulfate de fer; les solutions étendues en jaune-rouge; d'autres agents de réduction ne produisent pas cette coloration.

Parfois, on obtient aussi, peut-être par l'effet de la présence d'une trace d'impureté contenant du fer, des liquides roses qui fournissent précisément de tels cristaux. Desséchés à l'abri de la lumière, ils ont présenté une coloration vert de mer, excessivement belle; mais le papier imbibé de la lessive-mère est redevenu rosé à la lumière. Le sel de chaux également devient faiblement rosé à la lumière.

Les acides ainsi colorés ne présentent, ni dans leur composition, ni dans leur point de fusion, de différence relativement à l'acide faiblement incolore que l'on obtient au moyen d'une solution chlorhydrique.

Les acides étendus n'influent pas sensiblement sur la solubilité. Chauffé jusqu'à 105 degrés, cet acide perd complétement son eau de cristallisation; il devient opaque, blanc et mat; à une température supérieure, il se décompose et devient gris, et cela d'autant plus facilement qu'il se trouve en masses plus compactes. Il finit par brunir et, lorsqu'on le chauffe pendant un laps de temps assez court, entre 249 et 250 degrés (sans correction), il fond avec un violent dégagement de gaz en un liquide brun-noir.

L'analyse de la substance desséchée a fourni les valeurs suivantes :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0gr.2501 | ont donné | 0.4186 | de $CO^2$ | et 0.0564 | de $H^2O$. |
| 2. | 0gr.2316 | — | 0.3881 | — | 0.0527 | — |
| 3. | 0gr.2597 | — | 0.4358 | — | 0.0605 | — |
| 4. | 0gr.2395 | — | 0.4025 | — | 0.0580 | — |
| 5. | 0gr.2831 | — | 18cc.4 | de N à | 23°.7 pour | 747mm.7. |
| 6. | 0gr.2940 | — | 19cc.3 | — | 26°.5 pour | 743mm.5. |
| 7. | 0gr.3640 | — | 24cc.5 | — | 24°.2 pour | 746mm.6. |

| | Calculé pour 100 parties. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
| C...... | 45.64 | 45.70 | 45.76 | 45.83 | ..... | ..... | ..... |
| H...... | 2.51 | 2.53 | 2.58 | 2.69 | ..... | ..... | ..... |
| N...... | ..... | ..... | ..... | ..... | 7.18 | 7.10 | 7.23 |

| | Calculé pour | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Acide oxycinchoméronique. $C^{11}H^8N^2O^8$ | Acide pyridique-tricarbonique. $C^8H^5NO^6$ | Acide oxypyridique-dicarbonique. $C^7H^5NO^5$ | Trouvé en moyenne. |
| C............ | 44.59 | 45.49 | 45.90 | 45.73 |
| H............ | 2.70 | 2.37 | 2.73 | 2.56 |
| N............ | 9.26 | 6.63 | 7.65 | 7.17 |

(1) *Wiener Academieberichte*, IIe section, fascicule de juin 1878.

Les nombres obtenus s'écartent beaucoup des valeurs calculées pour la formule de Weidel, mais ils s'accordent assez bien avec les valeurs de l'oxyacide; mais, si l'on tient compte des erreurs inévitables relativement aux corps azotés, ils s'accordent mieux avec la formule de l'acide tricarbonique qu'avec toute autre.

Les dosages d'eau de cristallisation ont donné les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $0^{gr}.2844$ de substance ont fourni | 0,0329 de $H^2O$ | = | 11.57 | pour 100. |
| $0^{gr}.2931$ — | 0.0324 — | = | 11.73 | — |
| $0^{gr}.2691$ — | 0.0296 — | = | 11.00 | — |
| $0^{gr}.4138$ — | 0.0498 — | = | 12.03 | — |

| Calculé pour | Trouvé en moyenne |
|---|---|
| $C^2H^5NO^6 + 1\ ^1/_2$ de $H^2O$ | 11.58 |

Pour opérer un contrôle, j'ai brûlé aussi la substance desséchée à l'air :

$0^{gr}.2715$ ont donné 0.4028 de $CO^2$ et 0.0854 de $H^2O$.

| | Calculé pour $C^8H^5NO^6 + 1^1/_2H^2O$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| C.............. | 40.33 | 40.46 |
| H.............. | 3.36 | 3.49 |

SELS

J'ai d'abord préparé les sels neutres selon la méthode décrite par Weidel; mais après avoir constaté que leur composition ne concordait pas avec celle de l'acide pyridique-dicarbonique, pour lequel je prenais alors l'acide, mais plutôt à des combinaisons basiques, j'ai préparé les sels également au moyen des solutions faiblement acides, et j'ai obtenu ainsi d'autres séries.

SEL NEUTRE D'ARGENT

La solution de l'acide, exactement neutralisée par l'ammoniaque, donne, quand on l'additionne de nitrate d'argent, un précipité devenant bientôt corné. Ce précipité est assez stable à la lumière; il est presque insoluble dans l'eau chaude; sec, il a l'aspect crayeux. Au microscope on n'aperçoit pas d'individus distincts. Quand le sel cristallise dans l'acide nitrique bouillant très-étendu, il se présente sous forme de croûtes cristallines jaune-brun, de même teneur en argent. Ce qui est très-caractéristique pour ce sel, c'est que, au-dessous du rouge, il forme, en se gonflant d'une façon extraordinaire, une masse vert-noir qui présente une ressemblance avec les feuilles de thé, telle qu'elle ferait illusion. Quand on continue à chauffer, il devient d'un blanc métallique et reprend un plus petit volume. Voilà pourquoi on ne peut exécuter les dosages d'argent en même temps que la combustion et ces derniers doivent être exécutées dans un creuset très-spacieux.

Le sel, dans trois préparations, n'a jamais été obtenu qu'à un état de pureté très-approximatif. Avant l'analyse, il a été desséché pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | $0^{gr}.2985$ ont fourni | 0.1955 de $CO^2$ | et 0.6193 de $H^2O$. |
| 2. | $0^{gr}.4211$ — | 0.2707 — | 0.0250 — |
| 3. | $0^{gr}.3150$ — | 0.1855 de Ag. | |
| 4. | $0^{gr}.3367$ — | 0.1977 — | |
| 5. | $0^{gr}.3698$ — | 0.2206 — | |

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C.............. | 18.19 | 17.54 | ..... | ..... | ..... |
| H.............. | 0.71 | 0.64 | ..... | ..... | ..... |
| Ag.............. | ..... | ..... | 58.88 | 58.56 | 59.65 |

| | Calculé pour $C^{11}H^4Ag^4N^2O^8$. | Calculé pour $C^8H^2Ag^3NO^6$. | Trouvé en moyenne. |
|---|---|---|---|
| C | 18.23 | 18.04 | 17.86 |
| H | 0.55 | 0.37 | 0.67 |
| Ag | 59.66 | 60.90 | 59.03 |

Ces nombres, sous le rapport de la teneur en argent, concordent mieux avec l'ancienne formule.

SEL ACIDE D'ARGENT

Le sel neutre se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique assez étendu et donne de grands prismes blancs. On les obtient certainement, et bien développés, dans les conditions suivantes :

On dissout l'acide dans 100 fois son volume d'eau chaude et on ajoute à l'ébullition, pour 1 gramme d'acide, 1gr.6 de nitrate d'argent dissous dans l'eau. Les cristaux décrits plus haut se séparent déjà pendant le refroidissement. Chauffés, ils se décomposent paisiblement sans présenter le phénomène caractéristique du sel neutre.

Le sel, desséché pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique puis à 98 degrés, contient encore 1 molécule de $H^2O$; c'est donc l'un des sels d'argent qui contiennent peu d'eau.

1. 0gr.3332 ont fourni 0.2626 de $CO^2$, 0,0362 de $H^2O$ et 0.1622 de Ag.
2. 0gr.3894 — 0.1887 de Ag.
3. 0gr.3008 — 0.1465 de Ag.

| | Calculé pour $C^8H^3Ag^2NO^6 + H^2O$ | Trouvé. 1. | 2. | 3. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 21.67 | 21.46 | ..... | ..... | 21.46 |
| H | 1.12 | 1.21 | ..... | ..... | 1.21 |
| Ag | 48.75 | 48.68 | 48.46 | 48.70 | 48.61 |

SEL NEUTRE DE CUIVRE

La solution aqueuse de l'acide fournit, comme Weidel l'a déjà mentionné, un précipité quand on la mélange d'acétate de cuivre. Ce précipité est d'un bleu céleste clair très-beau ; il est mucilagineux et il se dessèche sur une plaque poreuse, en croûtes dures. Même avec un fort grossissement, il paraît amorphe. Il contient des quantités notables d'eau de cristallisation. Il est dissous facilement par les acides minéraux, particulièrement à chaud. Pendant le refroidissement, il se sépare des cristaux de sel acide.

Le sel desséché à l'air a donné à l'analyse les résultats suivants :

1. 0gr.4371 ont fourni 0.3998 de $CO^2$, 0.1195 de $H^2O$ et 0.1352 de CuO.
2. 0gr.3972 — 0.3595 — et 0.1054 de $H^2O$.
3. 0gr.3673 — 0.1127 de CuO.
4. 0gr.3824 — 0.1186 —

| | Calculé pour $C^8H^3Cu^3NO^6 + 4\,{}^1/_2\,H^2O$. | Trouvé. 1. | 2. | 3. | 4. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 24.98 | 24.32 | 24.68 | ..... | ..... | 24.50 |
| H | 2.86 | 3.03 | 2.95 | ..... | ..... | 2.99 |
| Cu | 24.76 | 24.69 | ..... | 24.50 | 24.73 | 24.64 |

Ces nombres s'appliquent parfaitement à un sel contenant $5H^2O$; la teneur en carbone est de 10 pour 100 plus faible que ne l'exigerait la formule de Weidel.

Je n'ai pas dosé l'eau pour ce sel ni pour d'autres, parce que cette opération ne peut être exécutée qu'à des températures si rapprochées du point de décomposition que les résultats ne sont pas dignes de confiance. Je n'ai fait d'exception que pour le sel de chaux, qui ne se décompose qu'au voisinage du rouge.

### SEL ACIDE DE CUIVRE

Ainsi qu'il a déjà été mentionné, on forme un sel acide de cuisine au moyen du sel neutre, en dissolvant ce dernier dans les acides étendus. Le sel acide se produit également quand on précipite une solution d'acide très-étendue par le sulfate, le nitrate ou le perchlorure de cuivre.

Le précipité cristallin d'un beau bleu clair est, indépendamment de la couleur, très-semblable au phosphate-ammoniaco-magnésien. Examiné au microscope, il apparaît en prismes hexagonaux qui forment très-souvent des jumeaux de croissance enchevêtrés et croisés à 60 degrés. Parfois, particulièrement quand on a précipité par le perchlorure de cuivre, ces cristaux sont groupés symétriquement comme les chardons à foulon. Parfois aussi, ils sont développés isolément.

Les petits cristaux obtenus au moyen du dernier réactif, ayant été desséchés longtemps à l'air, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

1. $0^{gr}.3276$ ont donné 0.3390 de $CO^2$, 0.0915 de $H^2O$ et 0.0799 de CuO.
2. $0^{gr}.5$ — 0.1023 de CuO.

| | Calculé pour $C^8H^3CuNO^6 + 3\,1/_2\,H^2O$ | Trouvé. 1. | Trouvé. 2. |
|---|---|---|---|
| C | 28.52 | 28.22 | ..... |
| H | 2.98 | 3.12 | ..... |
| C | 18.90 | 19.47 | 19.56 |

Ces petits cristaux constituent donc le sel *acide au tiers*.

Un autre sel de cuivre, présentant exactement la même forme cristalline, mais à développement macroscopique, sel qui, en outre, n'est jamais groupé en rosettes, a été obtenu en vertu du procédé susmentionné, mais lorsqu'on a eu ajouté assez d'acide chlorhydrique pour que le sel de cuivre, difficilement soluble, ne se précipitât que par un long repos à froid.

L'analyse de la combinaison desséchée à l'air a donné des nombres qui concordent avec la composition du sel acide aux deux tiers :

Avec $0^{gr}.3507$ de substance, 0.4706 de $CO^2$, 0.0736 de $H^2O$ et 0.0547 de CuO.

| | Calculé pour $C^8H^4CuNO^6 + H^2O$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 36.96 | 36.95 |
| H | 2.31 | 2.31 |
| Cv | 12.20 | 12.45 |

On peut donc préparer tous les sels de cuivre théoriquement possibles.

### SEL DE CALCIUM

La solution ammoniacale de l'acide n'est précipitée que peu à peu à froid par la solution de chlorure de calcium; elle dépose des cristaux blancs; elle se prend instantanément à chaud en une masse gélatineuse formée de prismes macroscopiques excessivement ténus. Cette masse devient plus dense par le repos; elle dépose des petites aiguilles groupées en partie sous forme de rosette; mais elle est très-facile à filtrer et à laver.

Les cristaux de ce sel neutre, cristaux provenant de deux préparations séparées, ont donné à l'analyse, après dessiccation à l'air, les résultats suivants :

1. $0^{gr}.3776$ ont donné 0.3483 de $CO^2$ et 0.1276 de $H^2O$ (1).
2. $0^{gr}.4889$ — 0.1048 de CaO.
3. $0^{gr}.4344$ — 0.0947 —
4. $0^{gr}.3562$ desséchés jusqu'à 250 degrés ont perdu 0.1077 de $H^2O$, sans dégager la moindre odeur de pyridine.

(1) Il faut opérer la combustion au chromate de plomb, sinon l'oxyde de calcium enclot du charbon non brûlé.

| | Calculé pour $C^8H^2NO^6Ca^3 + 6\,^1/_2H^2O$. | Trouvé. 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|---|
| | — | — | — | — | — |
| C | 25.46 | 25.15 | ..... | ..... | ..... |
| H | 3.97 | 3.97 | ..... | ..... | ..... |
| Ca | 15.91 | ..... | 13.31 | 15.57 | ..... |
| $6\,^1/_2H^2O$ | 30.38 | ..... | ..... | ..... | 30.23 |

Ces nombres se rapprochent assez de ceux qu'exige un sel à 7 molécules de $H^2O$.

Lorsque j'ai eu fait bouillir ce sel neutre avec de l'acide acétique concentré qui le dissout assez difficilement, il est resté une masse cristalline fibreuse, qui est le sel *acide aux deux tiers :* $C^8H^3CaNO^6$.

0gr.3123 desséchés jusqu'à 190 degrés ont fourni 0.0566 de $H^2O$ et 0.585 de CaO.

| | Calculé pour $C^8H^3CaNO^6 + 2\,^1/_2$ de $H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| | — | — |
| Ca | 13.60 | 13.38 |
| $2\,^1/_2$ de $H^2O$ | 15.31 | 14.55 |

La solution de l'acide libre n'est pas précipitée par le chlorure de calcium, mais elle l'est par l'acétate de ce métal. Les cristaux finement aciculaires qui se précipitent peu à peu et forment, pour la plupart, de belles rosettes sont cependant un mélange de 1 molécule de sel neutre avec 1 molécule de sel acide au tiers, plus 8 molécules de $H^2O$. Les analyses correspondent assez à cette vue.

Les sels préparés fournissent, d'une part, des valeurs qui concordent assez bien avec celles d'un acide pyridique-tricarbonique; mais ces valeurs montrent, d'autre part, que cet acide peut former réellement trois séries différentes de dérivé métalliques. On peut interpréter en grande partie les données analytiques précitées en considérant les sels comme les dérivés d'un acide pyridique-dicarbonique; j'ai hésité pendant longtemps sur l'explication exacte.

Les expériences citées plus loin prouvent clairement qu'il y avait là un acide tricarbonique.

### CHLORURE D'ACIDE

1 gramme de substance finement pulvérisée, a été desséchée à 105 degrés dans une petite cornue tubulée, avec 6 grammes de perchlorure de phosphore; on refroidissait. Le mélange s'est échauffé et liquéfié; il a pris une couleur allant du rouge vineux au bleuâtre. Après le refroidissement, on remarquait dans le liquide de grands cristaux. On a distillé d'abord à feu nu; il a passé de l'oxychlorure de phosphore, et le thermomètre a monté constamment; du pentachlorure de phosphore d'un blanc éblouissant se mélangeait à cet oxychlorure. A 220 degrés, le contenu de la cornue a commencé à noircir; aussi, diminuant la pression, j'ai continué de distiller au bain d'huile. Après avoir constaté que le liquide restant contenait encore du pentachlorure, j'ai chauffé longtemps à 180 degrés, et j'ai chassé, avec la flamme, le chlorure se déposant dans le col de la cornue. Lorsqu'il ne s'est plus déposé de chlorure, j'ai distillé, après avoir adapté une allonge; il a passé entre 205 et 206 degrés, la pression étant de 40 millimètres, des gouttes incolores très-épaisses qui ne se sont colorées en rose faible que vers la fin. Le contenu de la cornue était noir-brun, mais il ne se composait essentiellement que de chlorure d'acide.

La combinaison pure, contenue dans l'allonge, s'est colorée aussi, dans l'obscurité, d'un rouge vineux plus foncé. Au bout de trente-six heures environ, elle s'était prise en un agrégat de cristaux très-semblables aux dendrites d'ammoniaque; cet agrégat était traversé d'huile. La réaction par l'acide molybdique, ainsi que l'odeur d'oxychlorure de phosphore, se manifestant lors de la décomposition par l'eau, a montré qu'il y avait encore des traces de pentachlorure. Malheureusement, un dosage de chlore, exécuté avec une grande quantité de substances en vue de la détermination de ce pentachlorure, a échoué

par suite de décomposition spontanée, décomposition qui a eu pour effet de projeter au dehors toute la chaux caustique.

J'ai constaté que la substance décomposée par l'eau froide présentait exactement la même réaction que par le fer, fournissait le même sel de cuivre caractéristique ; que, lorsqu'on décomposait par très-peu d'eau et que l'on faisait recristalliser dans l'eau la masse transformée, maintenant d'un blanc éclatant, les cristaux obtenus, très-bien développés, avaient le même point de fusion et les mêmes dimensions cristallographiques que l'acide primitif. On ne peut donc plus révoquer en doute la régénération de ce dernier.

Mais cette régénération n'est pas facile à expliquer pour un acide oxycarbonique, qui devrait vraisemblablement être transformé par le chlorure en une solution chlorée, en tout cas autrement caractérisée ; elle ne l'est que pour un acide purement carbonique.

### DISTILLATION SÈCHE DU SEL DE CALCIUM

3 grammes du sel normal de calcium ont été mélangés avec 1 gramme de chaux caustique tombée en déliquescence et chauffés dans un large tube de verre étiré en avant avec précaution ; les brûleurs étaient allumés, d'abord en arrière, puis lentement du côté de l'extrémité antérieure. Il a d'abord passé de l'eau, puis des gouttes oléagineuses incolores, qui se sont enfoncées dans l'eau et se sont mélangées avec elle. Ce n'est qu'à la fin que le liquide distillé est coloré en jaune-brun. Le liquide, passé à la distillation, mélangé avec de la potasse fondue, a séparé une couche oléagineuse spécifiquement plus légère, qui, par le repos, même dans l'obscurité, s'est colorée d'une teinte tenant à la fois du vert et du vert brunâtre foncé. Après dessiccation par l'alcali caustique, j'ai siphonné l'huile et j'ai déterminé le point d'ébullition, en tant que cela était exécutable avec la petite quantité dont je disposais. L'huile a commencé à bouillir à 117 degrés environ ; elle avait complétement passé à 140 degrés. Mélangée d'eau et additionnée d'acide chlorhydrique, elle a pris une coloration jaunâtre faible ; lorsqu'on a ajouté du perchlorure de platine, il s'est formé un précipité cristallin jaune clair, auquel, lorsque l'air a pu pénétrer, s'est mélangé du platine réduit, le liquide prenant une coloration verte. Bien que l'analyse ne fût pas possible, l'huile ne peut être considérée que comme de la pyridine, à laquelle est mêlée une substance à point d'ébullition plus élevé et facilement oxydable.

Les propriétés qui ont été décrites et spécialement l'odeur caractéristique accusent la pyridine.

### DISTILLATION SÈCHE DE L'ACIDE

L'acide se colore déjà en gris entre 120 et 130 degrés et perd notablement de son poids. Chauffé jusqu'à fusion, il émet l'odeur de la pyridine, et on voit alors se sublimer des cristaux blancs d'un acide qui ne réagit plus avec le sulfate de fer.

La préparation de cet acide exige quelques précautions, car il se forme facilement des quantités notables de pyridine.

La meilleure manière de réduire au minimum la production de cette pyridine a été de chauffer dans des éprouvettes, au bain d'huile, l'acide tricarbonique desséché aussi bien que possible, de le chauffer à quelques degrés seulement au-dessus de son point d'ébullition et de continuer jusqu'à ce que le dégagement de gaz cessât. Il se dégage de l'acide carbonique, puis un gaz qui n'est pas absorbé par la lessive de potasse (11 pour 100 en volume du mélange gazeux total), puis des quantités d'eau très-faibles. La masse fondue brun-noir est ensuite épuisée par ébullition avec de l'eau ; la solution est décolorée par le noir animal et on concentre par évaporation. Les cristaux qui se déposent et qui peuvent à peine être distingués à l'œil nu sont cristallisés à plusieurs reprises dans l'eau ; on se sert avantageusement de noir animal récemment calciné ; ils finissent par fournir, quand on fait évaporer lentement, des individus granuleux assez grands, qui sont apparemment des tables juxtaposées. Ils sont anhydres, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude. Mélangés d'acétate de cuivre, ils fournissent une solution bleue qui donne à l'ébullition un précipité verdâtre difficilement soluble, lequel est d'abord floconneux, mais devient bientôt cristallin.

L'acide est anhydre; dès la température ordinaire, il exhale facilement l'odeur de la pyridine; il se sublime aisément, sans aucune décomposition, et ne laisse guère de résidu charbonneux. Le point de fusion a dû être déterminé dans de petits tubes scellés; il était situé à 298 degrés, sans correction, pour un acide un peu jaunâtre, entre 305 et 306 degrés après une nouvelle cristallisation.

Les cristaux obtenus par sublimation représentent, quand on les considère à la loupe, de belles tables qui sont apparemment monocliniques.

*Résultat de l'analyse :*

0gr.2078 ont fourni 0.4448 de $CO^2$ et 0.0737 de $H^2O$.

| | Calculé pour $C^6H^5NO^2$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 58.53 | 58.37 |
| H | 4.06 | 3.93 |

L'acide est donc le troisième acide pyridique connu. Le premier est l'acide nicotinique (point de fusion entre 228 et 229 degrés), étudié d'abord par Hubert, puis par Weidel et Laiblin; le second est l'acide picolinique, récemment préparé par Weidel (point de fusion entre 134°.5 et 136 degrés). Le point de fusion du nouvel acide, situé à plus de 70 degrés, ou de 170 degrés plus haut, ou peut-être, en vérité, plus haut de quelques degrés, indique péremptoirement que nous nous trouvons réellement en présence du troisième acide carbonique possible, selon la formule attribuée par Kœrner à la pyridine. Cet acide pourra s'appeler γ-pyridique-carbonique.

Mes meilleurs remerciements à M. H. Weidel, qui m'a communiqué, pour comparaison, des échantillons de son acide picolinique, et m'a permis de jeter un coup d'œil sur son travail sous presse.

Les lessives-mères ont fourni des feuillets allongés, microscopiques, qui, en diverses fractions, ont tous présenté le même point de fusion. Le ramollissement a lieu entre 200 et 201 degrés; la fluidification, entre 205 et 220 degrés. Ce dernier caractère indiquait déjà un mélange.

L'analyse a montré que le mélange se compose d'acide monocarbonique et d'acide dicarbonique.

0gr.2149 ont fourni 0.4372 de $CO^2$ et 0.0702 de $H^2O$.

| | Calculé pour | | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| | $C^6H^5NO^2$ | $C^7H^5NO^4$ | |
| C | 58.53 | 50.36 | 55.47 |
| H | 4.06 | 2.99 | 3.62 |

Avec ces résultats concordent aussi les valeurs obtenues par la détermination des gaz qui se dégagent pendant la fusion de l'acide tricarbonique.

Pour 1 molécule, en poids, d'acide tricarbonique, on obtient 66 parties, en poids, de $CO^2$; il devrait se former 44 parties, en poids, s'il ne se séparait qu'une molécule de $CO^2$ et s'il se formait de l'acide dicarbonique; il devrait se produire 88 parties, en poids, si de l'acide monocarbonique prenait naissance, et si 2 molécules de $CO^2$ étaient éliminées.

Avant de résumer les résultats indiqués jusqu'à present, je parlerai d'autres expériences importantes à un autre égard pour la constitution de la cinchonine.

## ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LA CINCHONINE

Quand on dissout de la cinchonine dans 7 volumes environ d'acide bromhydrique étendu, puis que l'on sature au moyen d'acide bromhydrique gazeux en refroidissant avec de la glace et du chlorure de sodium, il se sépare bientôt un sel cristallin, vraisemblablement le bromhydrate acide de cinchonine, de sorte que le contenu du récipient vient à se solidifier à peu près. Si l'on continue à introduire le gaz, les cristaux se redissolvent peu de temps avant qu'on n'ait atteint la saturation complète.

Les tubes dans lesquels a eu lieu ce traitement ont été ensuite scellés à la lampe, chauffés au bain-marie pendant dix-huit heures environ; puis on les a ouverts. A cet effet, ils étaient d'abord placés dans de l'eau glacée, puis mis en communication avec un serpentin alimenté d'eau glacée, auquel était encore adaptée une allonge en U, laquelle était dans un mélange de glace et de sel de cuisine. Les tubes se sont ouverts avec une pression très-faible seulement; ils ont été ensuite entourés d'eau, où l'on a fait passer un courant de vapeur jusqu'à ce que le contenu du tube vînt à bouillir; l'ébullition a été prolongée pendant plus d'un quart d'heure.

Dans le serpentin, ainsi que dans l'allonge, on n'a rien constaté, si ce n'est de petites quantités d'acide bromhydrique aqueux; ce n'est qu'après avoir mis en œuvre 20 grammes de cinchonine que l'on a perçu par l'odorat des traces d'un bromure d'alkyle.

Le liquide de réaction, séparé ainsi de la masse principale de l'acide bromhydrique, a abandonné, une fois étendu d'eau, une quantité considérable d'un sel insoluble dans l'acide bromhydrique étendu; ce sel a été lavé avec ce dernier réactif, puis cristallisé dans l'alcool très-dilué. Ces propriétés ont rappelé vivement les caractères du sel que Zorn avait obtenu au moyen de la cinchonine par l'acide chlorhydrique. L'analyse de la nouvelle combinaison a appris qu'il y avait réellement analogie.

0gr.3437 brûlés avec du chromate de plomb ont donné 0.5320 de $CO^2$ et 0.1434 de $H^2O$.
0gr.3345 calcinés avec CaO ont donné 0.3459 de AgBr et 0.0019 de Ag.

| | Calculé pour $C^{19}H^{25}N^2OBr^3$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 42.46 | 42.21 |
| H | 4.66 | 4.63 |
| Br | 44.69 | 44.43 |

Les dosages de brome ont été tentés aussi par réaction avec le nitrate d'argent; ils ont donné des nombres qui n'étaient pas concordants, nombres toujours trop faibles, d'autant plus élevés cependant que l'on avait chauffé plus longtemps, ainsi 37.17, 38.27, 41.62 pour 100 de Br. Pour le dérivé chloré analogue de la cinchonine, on ne peut, selon Zorn, éliminer par le nitrate d'argent que 2 atomes de chlore; ici, le troisième atome de brome n'entre en réaction que très-difficilement, mais il y entre.

La combinaison de Zorn (elle lui a fourni des nombres qui concordent mieux avec la formule $C^{19}H^{25}N^2OCl^3$ qu'avec la formule $C^{20}H^{27}N^2OCl^3$ alors employée par ce chimiste) contiendrait 1 molécule d'eau de cristallisation. Cependant, cette molécule ne se dégage, sous l'influence de la chaleur, que quand le sel est totalement décomposé. Cette propriété appartient aussi au dérivé bromé qui (à 160 degrés) était déjà très fortement décomposé, sans que la perte par dessiccation eût atteint la valeur calculée pour 1 molécule d'eau, mais qui, à 170 degrés, avait déjà perdu 13.5 pour 100.

Lorsque la combinaison bromée susdite est décomposée par l'ammoniaque, il se forme un précipité blanc, lequel, cristallisé dans l'alcool, où il est un peu plus facilement soluble que la cinchonine, a fourni de jolies petites écailles blanches.

L'analyse de cette substance, qui, elle aussi, n'a été desséchée qu'à l'air, a donné les résultats suivants :

0gr.2855 brûlés avec du chromate de plomb ont fourni 0.6452 de $CO^2$ et 0.1622 de $H^2O$.
0gr.3208 — CaO ont fourni 0.1552 de BrAg.

| | Calculé pour $C^{19}H^{23}N^2OBr$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 60.80 | 61.61 |
| H | 6.13 | 6.31 |
| Br | 21.33 | 20.56 |

Ces nombres concordent assez avec les valeurs calculées (1).

(1) Zorn aussi a trouvé, pour sa base chlorée, plus de C et moins de Cl que les quantités qui correspondent à la composition rapportée à $C^{19}$.

La combinaison, à réaction basique, qui se produit avec l'ammoniaque, est au sel précédemment décrit ce qu'est une base à un sel acide; c'est précisément ce qui a lieu pour les dérivés chlorés décrits par Zorn. Cette combinaison, quand on la dessèche (à 110 degrés), se décompose aussi très-fortement, avant que la perte de poids ne réponde à 1 molécule de poids de $H^2O$ (Trouvé : 1.09 pour 100).

Quand on fait réagir l'acide bromhydrique à 150 degrés, par conséquent à la température que Zorn a maintenue dans ses expériences, le contenu de la cornue est alors coloré en brun; on ne peut point séparer de sel cristallin; on ne peut séparer que de très-petites quantités d'une combinaison basique cristalline qui présente une grande analogie avec la combinaison nouvellement décrite. Le produit principal de la réaction est une résine basique, soluble dans l'éther. Une telle résine s'est trouvée aussi dans les lessives-mères des corps cristallisés, lorsqu'on a opéré le chauffage à 100 degrés avec de grandes quantités de cinchonine. Une circonstance est manifeste; les combinaisons :

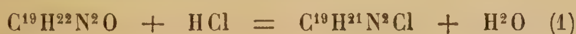
$$C^{19}H^{23}N^2OBr,\ C^{19}H^{23}N^2OCl,$$

ainsi que leurs sels acides :

$$C^{19}H^{23}N^2OBr(BrH)^2 \text{ et } C^{19}H^{23}N^2OCl(ClH)^2$$

ne perdent pas leur oxygène sous forme d'eau de cristallisation. Ce fait indique que ce que Zorn a regardé comme de l'eau d'hydratation en est en réalité de l'eau de constitution. Ainsi s'évanouit l'explication donnée par ce chimiste de la réaction de ClH, et aussi par suite de nos expériences, de BrH sur la cinchonine.

Zorn croit que, conformément à l'équation :



$$C^{19}H^{22}N^2O + HCl = C^{19}H^{21}N^2Cl + H^2O \quad (1)$$

un hydroxyle dans la cinchonine s'échange contre Cl, et qu'en même temps il se produit de l'eau, laquelle s'ajoute au dérivé chloré formés, ce dernier pouvant alors fournir, avec 2 molécules de ClH, le sel acide :

$$C^{19}H^{21}N^2Cl + 2HCl + 2H^2O$$

Zorn a donc admis dans la cinchonine, ainsi que dans les autres alcaloïdes du quinquina, un groupe de OH préexistant.

Si l'on considère l'eau comme appartenant encore à la molécule, le processus est dès lors simplement celui-ci. La cinchonine fixe 1 molécule d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique, et forme avec cette molécule une combinaison basique. Cette combinaison, du reste, comme Zorn l'admet, fournit, avec 2 autres molécules d'acide, une combinaison saline :

$$C^{19}H^{22}N^2O + HBr = C^{19}H^{23}N^2OBr$$

L'un des atomes de brome ou de chlore est en réalité plus solidement retenu, car Zorn n'a pu extraire aucunement ce dernier au moyen du nitrate d'argent, et, pour ma part, avec le même réactif, je n'ai pu l'extraire qu'incomplétement.

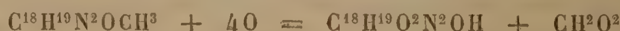
La propriété suivante du dérivé bromé serait décisive. Quand on traite par un excès d'oxyde d'argent ou le bromhydrate ou la base que l'on en obtient au moyen de l'ammoniaque, il se produit rapidement un liquide fortement alcalin. Je n'ai pas réussi à isoler le corps ainsi formé. En très-peu de temps, et même à l'abri complet de l'air, il s'est décomposé en flocons humiques bruns et en un liquide à odeur de putréfaction. Les conditions de la réaction sont les mêmes que celles où la combinaison hydroxylée se produit aux dépens d'une base d'ammonium quaternaire, et je crois avoir le droit de penser que le processus est tel en vérité. Mais cette hypothèse suppose que l'on ait expliqué comment de la cinchonine, base tertiaire, il peut émaner une base quaternaire par simple addition de BrH. Cette explication est facile à donner, si l'on se fonde sur d'autres expériences.

(1) Zorn écrivait la cinchonine: $C^{20}H^{24}N^2O$.

Quand on oxyde la cinchonine par le permanganate de potassium, il se produit de l'acide formique à côté de la cinchoténine, selon l'équation :

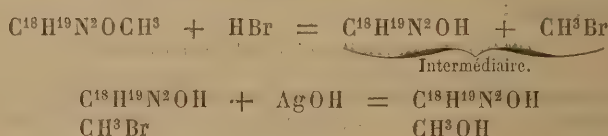
$$C^{19}H^{22}N^2O + O^4 = C^{18}H^{20}N^2O^3 + CH^2O^2$$

Ce processus devient facilement compréhensible, si l'on admet dans la cinchonine un groupe méthoxyle, de sorte que l'équation puisse être ainsi écrite :



$$C^{18}H^{19}N^2OCH^3 + 4O = C^{18}H^{19}O^2N^2OH + CH^2O^2$$

Si l'on admet comme exacte la formule de la cinchonine ici donnée, on explique nettement la réaction de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique sur l'alcaloïde. Il se forme, aux dépens du groupe $OCH^3$, la combinaison de l'halogène et du méthyle, et le groupe hydroxyle. La combinaison en question est fixée par le résidu de cinchonine qui n'a pas été modifié et qui n'a pas perdu sa nature de base tertiaire. Ainsi se produit la base quaternaire qui fournit alors, avec l'oxyde d'argent, l'hydroxyle-ammonium-combinaison :

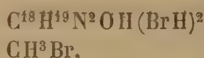


$$C^{18}H^{19}N^2OCH^3 + HBr = \underbrace{C^{18}H^{19}N^2OH + CH^3Br}_{\text{Intermédiaire.}}$$

$$\begin{matrix} C^{18}H^{19}N^2OH \\ CH^3Br \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} C^{18}H^{19}N^2OH \\ CH^3OH \end{matrix}$$

Ainsi s'explique aussi comment, lors de la réaction de l'acide bromhydrique sur la cinchonine, vraisemblablement par suite de réactions secondaires, on percevait l'odeur de bromure de méthyle (1).

J'ai déjà signalé incidemment la seule difficulté, c'est-à-dire, d'après ces hypothèses, l'existence des sels acides, tels que :



$$\begin{matrix} C^{18}H^{19}N^2OH(BrH)^2 \\ CH^3Br, \end{matrix}$$

et j'ai fait observer que l'une des molécules de BrH est naturellement fixée comme dans les sels ordinaires, dits *sels acides des bases du quinquina*, que l'autre molécule pouvait être considérée comme s'adaptant à des atomes de carbone réunis, du reste, par double combinaison.

Pour la cinchonine, je n'ai pas exécuté les expériences avec l'acide bromhydrique, et je n'ai pas poursuivi celles faites avec la cinchonine, parce que O. Hesse m'a informé que, depuis longtemps, il s'occupe d'entreprises sur une large base dans la même direction.

Mais si l'on se rappelle que la cinchonidine réagit, comme la cinchonine, en présence du permanganate de potassium, et que, en outre, les corps obtenus par Zorn au moyen de celle-là par l'acide chlorhydrique, contiennent une « molécule d'eau de cristallisation » non expulsable par la chaleur, il est alors plus que vraisemblable que le dérivé de cinchonidine est aussi une base quaternaire, et qu'il faut admettre, pour la cinchonidine aussi, en répétant les conclusions adoptées au sujet de la cinchonine, un groupe méthoxyle.

**Observations finales.**

Il ne nous reste plus qu'à expliquer les observations faites lors de l'oxydation des deux alcaloïdes précités, et à les raccorder avec d'autres observations.

Pour la cinchonine, ainsi que pour la cinchonidine, les produits d'oxydation formés par l'acide chromique sont : l'acide chinolinomonocarbonique, de part et d'autre un acide incristallisable, de l'acide carbonique, et, ainsi qu'il a été démontré pour la cinchonine et qu'il est très-vraisemblable pour la cinchonidine, un peu aussi d'acide formique.

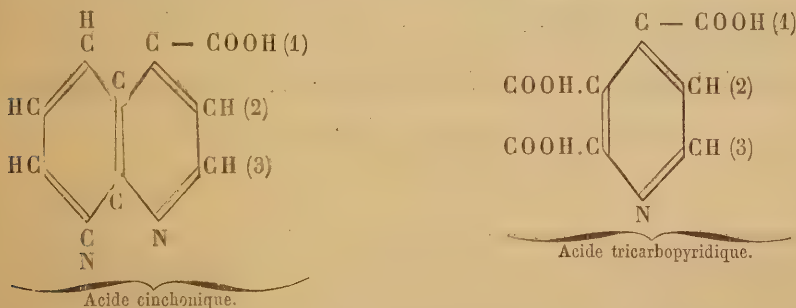
(1) La ténacité avec laquelle le bromure de méthyle est retenu par les solutions d'acide ressort aussi de ce que le contenu du tube maintenu longtemps à l'ébullition a manifesté une odeur plus forte que les parties respectives reçues dans l'eau et condensées.

Les deux derniers corps nommés laissent soupçonner que l'acide chromique attaque aussi le groupe méthoxyle ; qu'il produit de l'acide formique, mais qu'il le brûle en grande partie ; que, partant, il faudrait regarder comme produits de réaction intermédiaire des corps très-voisins de la cinchoténine ou de la cinchoténidine, sinon ces deux dernières elles-mêmes.

De ces deux alcaloïdes émane l'acide cinchonique, dont la formule définitive est $C^{10}H^7NO^2$, et qui, par conséquent, est monobasique et monoatomique. On est conduit à admettre que le résidu de quinoline dans les deux alcaloïdes n'est relié que par une chaîne latérale avec d'autres atomes de carbone ; qu'en outre le groupe méthoxyle ne repose pas le noyau fournissant la quinoline.

L'acide cinchonique fournit à l'oxydation plus avancée de l'acide pyridique-tricarbonique, qui est incontestablement identique avec l'oxyde oxycinchoméronique préparé par Weidel, et qui, relativement aux très-faibles différences, est identique aussi avec l'acide pyridique-tricarbonique (1) préparé au moyen de la quinine par Hoogewerff et van Dorp, lequel acide, d'après la toute récente communication des deux derniers chimistes, concorde aussi complétement avec celui de Ramsay et Dobbie. Ainsi, l'on reconnaît entre la quinoline et la pyridine une relation rappelant celle qui existe entre la naphtaline et le benzol. Cette relation s'appuie sur les matériaux apportés par d'autres chimistes pendant l'élaboration de ce Mémoire, et surtout sur les travaux de Bæyer, qui confirment les formules de structure instituées par Kœrner pour les deux bases.

La production d'un acide tricarbonique, se formant par oxydation de l'acide cinchonique, indique que le groupe carboxyle de l'acide tricarbonique repose sur l'anneau azoté et se maintient pendant la réaction, tandis que, par brisure de la chaîne exempte d'azote, il se produit deux autres groupes carboxyles.



Acide cinchonique.

Acide tricarbopyridique.

Dans les deux formules, le groupe carboxyle (1) peut reposer également bien sur les atomes de carbone désignés par (2) et par (3).

L'acide tricarbonique, chauffé à fusion, fournit, avec séparation d'acide carbonique, un mélange d'acide monocarbonique et d'acide dicarbonique ; le premier n'est identique avec aucune des deux combinaisons isomères connues. Nous sommes donc maintenant en présence des trois acides pyridiques-carboniques possibles, selon les formules de Kœrner.

La formule de la cinchonine, ainsi que la formule de la cinchonidine, peut être exprimée, si l'on rassemble toutes les observations, par le schêma :

$$C^6H^4.C^3H^2N \quad — \quad C^9H^{13}N.OCH^3$$

et il doit être réservé à l'avenir d'expliquer l'isomérie de ces deux corps.

Puisque l'acide cinchonique émane aussi de la cinchoténine et de la cinchoténidine, tous les atomes d'oxygène de ces corps doivent se trouver dans le résidu qui ne fournit pas d'acide cinchonique et qui, par conséquent, paraît bien plus susceptible de réaction que le second.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 158.

Une opinion émise par Pasteur explique la formation d'une seule et même cinchonine, faiblement dextrogyre, issue de la cinchonine dextrogyre et de la cinchonidine lévogyre, par l'hypothèse de deux groupes à déviation différente, existant dans les bases susnommées, qui, toutes deux, posséderaient une moitié légèrement dextrogyre, tandis que les deux autres seraient fortement dextrogyres ou respectivement lévogyres, et deviendraient optiquement inactives sous l'action de la chaleur. C'est ainsi que des deux alcaloïdes émanerait une seule et même cinchonine.

Je me suis assuré que la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide cinchonique après avoir été chauffée entre 120 et 140 degrés, température à laquelle elle fond complétement sans se décomposer le moins du monde, fournit à nouveau, en se dissolvant dans l'eau, la combinaison primitive; que, par conséquent, elle ne s'est pas transformée. Je me suis convaincu, en outre, que la cinchonidine, oxydée par l'acide chromique, fournit beaucoup d'acide cinchonique, comme on peut le reconnaître facilement sur le sel de cuivre, qui donne le liquide de réaction avec l'acétate de cuivre, et qu'alors on perçoit aussi l'odeur rappelant l'acétamide. Ces expériences rendent très-vraisemblable que le résidu contenant de la quinoline ne participe pas à la susdite transformation (1).

Hesse (2) a, du reste, émis l'opinion que, lors de l'oxydation de la cinchonine, de la cinchonidine et de la cinchonicine, il doit se former les mêmes produits de dédoublement, parce que les deux premiers corps se transforment, ou directement ou par l'intermédiaire des produits primaires d'oxydation qui en émanent, la cinchoténine et la cinchoténidine, en un seul et même produit amorphe. Je ne répute point prouvé que ces corps amorphes, qui se produisent pendant la fusion des sels correspondants, se forment aussi pendant l'oxydation.

Vienne, laboratoire du professeur Lieben.

---

## SUR LA FORMULE DE LA QUERCITRINE ET DE LA QUERCÉTINE

Par MM. C. Liebermann et S. Hamburger (3).

(Voir plus haut le premier article, page 857.)

Le nombre des travaux publiés sur la quercitrine et la quercétine est déjà considérable et cependant la formule de ces deux corps n'est pas encore définitivement fixée, chaque auteur en ayant pour ainsi dire proposé une nouvelle. Ce fait montre une fois de plus, que l'analyse élémentaire est impuissante à fixer la formule des corps à poids moléculaire élevé, les résultats analytiques différant de trop peu entre eux pour qu'on en puisse tirer des conclusions certaines. C'est pourquoi nous avons adopté une voie toute différente qui nous a déjà servi avec succès pour déterminer la formule des matières colorantes de la graine de Perse, c'est-à-dire l'étude de nombreux dérivés de la matière primitive elle-même.

Nous avons ainsi atteint avec assez de facilité le but que nous nous proposions, c'est-à-dire la détermination des formules empiriques en question.

Comme, dans d'anciens travaux sur des matières naturelles, on donne pour identiques des corps seulement semblables, nous n'avons, pour limiter notre tâche, examiné que la quercitrine et la quercétine du quercitron.

Toutefois, pour juger de l'opinion de Hlasiwetz, qui prétend qu'on trouve dans les différentes espèces de quercitron des quercitrines contenant des quantités différentes de sucre, nous avons étendu nos recherches à une série d'écorces de quercitron de provenances différentes.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 62.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1983.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1178.

Nous faisons remarquer de suite que ces cinq substances à même apparence extérieure, ayant donné par l'analyse de leurs produits de décomposition les mêmes résultats, nous avons pu en conclure l'identité.

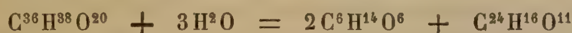
#### PRÉPARATION DE LA QUERCITRINE

Nous l'avons effectuée avec tous les soins possibles de la manière suivante :

On fait bouillir au réfrigérant ascendant 1 partie d'écorce avec 5 à 6 parties d'alcool à 85 pour 100. Après six heures d'ébullition, on filtre, on distille la moitié de l'alcool et on ajoute avec précaution une certaine quantité de solution alcoolique d'acétate de plomb et un peu d'acide acétique pour précipiter les impuretés; il faut se garder d'employer un excès d'acétate de plomb et laver le précipité avec de l'eau contenant de l'acide acétique, pour éviter de fortes pertes dues à la précipitation de quercitrinate de plomb. La solution alcoolique est débarrassée par l'hydrogène sulfuré du plomb et évaporée à sec après filtration. On purifie le produit obtenu par dissolution dans l'alcool, précipitation par l'eau, et en cristallisant quatre à cinq fois la quercitrine avec de l'eau bouillante. (Zwenger et Dronke.)

*Propriétés de la quercitrine* $C^{36}H^{38}O^{20}$. — Aiguilles brillantes, jaune clair, dont les propriétés s'accordent, en général, avec celles qu'on lui a attribuées. Nous avons séché le produit destiné à l'analyse pendant un jour à 125-130 degrés, car si, comme l'ont fait Zwenger et Dronke, on élève la température jusqu'à 165 degrés, le produit est partiellement décomposé en sucre et quercétine, ainsi que nous l'avons pu constater. Nos résultats analytiques s'accordent le mieux avec la formule de Hlasiwetz (1), tandis qu'ils sont de 1 pour 100 supérieurs pour le carbone que d'après la formule de Rigaud (2).

*Quercétine* $C^{24}H^{16}O^{11}$. — On l'obtient en faisant bouillir plusieurs heures la solution aqueuse de la quercitrine pure avec très-peu d'acide sulfurique étendu. Il se dépose une poudre cristalline jaune citron, très-peu soluble dans l'eau. L'analyse élémentaire et l'étude quantitative des décompositions de la quercitrine conduisent à la formule $C^{24}H^{16}O^{11}$. 100 parties de quercitrine donnent en moyenne 61.21 pour 100 de quercétine et 46.3 pour 100 d'isodulcite, de manière que la réaction est exprimée par l'équation suivante :



$$C^{36}H^{38}O^{20} + 3H^2O = 2C^6H^{14}O^6 + C^{24}H^{16}O^{11}$$

Ces nombres sont les mêmes que ceux obtenus par Rigaud, qui, pourtant, donne à la réaction une interprétation différente, car il envisage le sucre obtenu comme un hydrate de glucose.

Nous avons réussi cependant à isoler le sucre que nous avons facilement identifié avec l'isodulcite.

Nous avons, en outre, trouvé que, contrairement aux assertions de Hlasiwetz, les différentes espèces de quercitron donnent les mêmes produits dans de mêmes quantités.

Nous avons aussi répété les expériences de Lœve, qui prétend qu'en chauffant pendant dix jours de la quercitrine avec de l'eau à 110 degrés, il se forme de la quercétine sans élimination de sucre, sans pouvoir les confirmer, car, dans les conditions indiquées par Lœve, la quercitrine est à peine altérée.

*Acétylquercétine* $C^{24}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^2$. — On l'obtient facilement en faisant bouillir de la quercétine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Elle cristallise en belles aiguilles blanches, fondant à 196-198 degrés. Le nombre d'oxydryles a été déterminé d'après la méthode de Schiff et trouvé égal à deux.

*Bibromquercétine* $C^{24}H^{14}O^{11}Br^2$. — On l'obtient en ajoutant, goutte à goutte, du brome (2 parties) à de la quercétine mise en suspension dans l'acide acétique (3 parties). Après vingt-quatre heures de repos, on lave à l'alcool très-dilué et on cristallise dans l'alcool contenant de l'acide acétique. Aiguilles jaune clair.

---

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXII, p. 110.
(2) *Annalen der Chemie*, t. XC, p. 292.

*Bibromoacétylquercétine* $C^{24}H^{12}Br^2O^{11}\ (C^2H^3O)^2$. — Aiguilles blanches, fondant vers 218 degrés.

### DÉRIVÉS DE LA QUERCITRINE

*Tétrabromoquercitrine* $C^{36}H^{34}Br^4O^{20}$. — La préparation d'un dérivé substitué de la quercitrine présentait un certain intérêt, car on était en droit d'espérer par la scission du produit obtenu un nouveau contrôle de la formule du glucoside. La formation d'un dérivé bromé de la quercitrine semblait toutefois peu probable, car il était à prévoir que l'acide bromhydrique formé aurait décomposé le produit. Contre toute attente, ce fait ne s'est pas réalisé. En opérant avec du brome en excès et à une basse température, on obtient une masse cristalline d'un jaune clair, que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool où elle est assez soluble. La tétrabromquercitrine se dissout dans les alcalis en brun jaune. Scindée par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, elle donne de l'isodulcite inaltérée et de la tétrabromoquercétrine cristallisant en aiguilles jaunâtres. Cette réaction démontre sa nature de glucoside.

Des déterminations quantitatives ont montré que la réaction se passe d'après l'équation :

$$C^{36}H^{34}Br^4O^{20} + 3H^2O = 2C^6H^{14}O^6 + C^{24}H^{12}Br^4O^{11}$$

Par l'acétylisation de la tétrabromoquercétine, on obtient la :

*Tétrabromobiacétylquercétine* $C^{24}H^{10}Br^4O^{11}(C^2H^{23}O)^2$, sous forme de jolies aiguilles blanches, fondant à 226-228 degrés.

*Quercitrinate potassique* $C^{36}H^{36}K^2O^{20}$. — En versant une solution froide de potasse alcoolique dans une solution alcoolique froide de quercitrine, il se forme un précipité jaune qu'on lave à l'alcool et sèche rapidement dans le vide pour éviter l'oxydation. Une fois sec, le composé est inaltérable à l'air; il donne à froid, avec les acides, de la quercitrine.

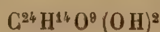
L'analyse démontre qu'il contient 2 atomes de potassium, d'où l'on peut conclure que le nombre d'atomes d'H typique est le même pour la quercitrine que pour la quercétine, ce que l'on ne peut expliquer qu'en admettant que les oxydryles du sucre prennent part à la formation des sels, ou, en d'autres termes, renferment aussi de l'hydrogène typique. En effet, d'après l'opinion généralement admise, d'après laquelle les restes des sucres sont unis dans les glucosides aux restes d'acides par l'intermédiaire des oxygènes des oxydryles, un glucoside doit avoir une basicité inférieure à celle de son composant acide, ce qui n'a pourtant pas lieu dans ce cas. Nous avons démontré qu'il en est de même pour la xanthorhamnine.

Nous avons réussi à donner une confirmation directe de cette hypothèse en préparant des composés métalliques de l'isodulcite.

*Isodulcite-sodium* $C^6H^{12}Na^2O^6$. — En versant une solution alcoolique d'alcoolate de sodium dans une solution froide d'isodulcite dans l'alcool absolu, il se forme un précipité cristallin blanc, que l'on purifie comme le composé potassique de la quercitrine.

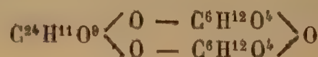
Une solution alcoolique d'acétate de plomb donne aussi dans une solution alcoolique d'isodulcite un précipité floconneux d'isodulcite plombique.

D'après ces recherches, on peut admettre pour la quercétine la formule suivante :



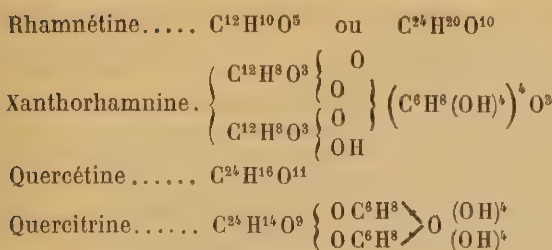
$$C^{24}H^{14}O^9(OH)^2$$

La quercitrine devient alors :



$$C^{24}H^{11}O^9 \begin{cases} O - C^6H^{12}O^4 \\ O - C^6H^{12}O^4 \end{cases} O$$

Comme on le voit, les formules de la rhamnétine des graines de Perse et de la quercétine ont entre elles de grandes analogies. Quant à leurs glucosides respectifs, ils ne diffèrent que par une teneur différente en isodulcite, comme il ressort du tableau suivant :



Rhamnétine..... $C^{12}H^{10}O^{5}$ ou $C^{24}H^{20}O^{10}$

Xanthorhamnine. $\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{8}O^{3} \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right. \\ C^{12}H^{8}O^{3} \left\{ \begin{array}{l} O \\ OH \end{array} \right. \end{array} \right\} \left(C^{6}H^{8}(OH)^{4}\right)^{4} O^{3}$

Quercétine...... $C^{24}H^{16}O^{11}$

Quercitrine...... $C^{24}H^{14}O^{9} \left\{ \begin{array}{l} OC^{6}H^{8} \\ OC^{6}H^{8} \end{array} \right\rangle O \begin{array}{l} (OH)^{4} \\ (OH)^{4} \end{array}$

Ces formules expliquent aussi pourquoi la xanthorhamnine est déliquescente, tandis que le glucoside correspondant, la quercitrine, est difficilement soluble à froid; la première contient, en effet, pour $C^{24}$, quatre restes de sucre, tandis que la seconde n'en contient que deux pour la même quantité de carbone et la plus forte teneur en sucre communique naturellement au composé une plus grande solubilité.

---

# FABRICATION DE LA SOUDE AU MOYEN DU SULFATE

## TRAITÉ PAR LA CHAUX ET LE SOUFRE

Par M. J. Putzkow, à San-Francisco.

Au nombre des particularités de l'industrie californienne se trouve la fabrication très-considérablement développée de l'acide nitrique, dont de grandes quantités sont consommées ici pour l'affinage, à la Monnaie, et pour la préparation de la nitroglycérine.

Le sulfate de soude, qui constitue le déchet de cette fabrication, était utilisé jusqu'à présent comme remblai pour les terrains de construction. A cet usage, d'ailleurs, ont déjà servi ici des matières bien autrement importantes, comme plus d'un imprudent importeur européen pourra le confirmer.

Il y a quelques années, une maison anglaise avait voulu établir dans cette contrée une fabrique de soude, mais elle a dû reculer devant le prix du charbon, du calcaire, etc. Dernièrement, il s'est fondé une fabrique de papier qui voulait employer du sulfate de calcium comme matière de remplissage, et qui avait aussi besoin de lessives de soude caustique. Cette circonstance me suggéra l'idée d'un procédé permettant d'appliquer le sulfate de la fabrication d'acide nitrique à la préparation de la soude.

Dans ce procédé (brevet de l'Amérique du Nord, n° 198,293, du 18 décembre 1877), on mélange une solution de sulfate de soude avec du sulfite de calcium, puis on y fait arriver de l'acide sulfureux. Il se forme du bisulfite de calcium soluble, qui se décompose en sulfate de calcium et bisulfite de sodium. On sépare les deux sels par filtration et on lave le gypse à l'eau chaude.

D'après l'énoncé du brevet, la solution de bisulfite de sodium, soumise à l'ébullition, passe, au moins en partie, à l'état de sulfite, et l'acide sulfureux qui se dégage peut être utilisé de nouveau dans ce procédé.

Mais, en raison du temps considérable qu'il exige et des incrustations incommodes de chlorure de calcium, auxquelles il donne lieu, j'ai dû bientôt renoncer à ce moyen et traiter directement la solution de bisulfite de sodium par un lait de chaux.

Il en résulte une solution de soude caustique renfermant encore une certaine quantité de sulfite et de sulfate de sodium, solution que l'on évapore de la manière ordinaire, et du sulfite de calcium. Ce dernier sel rentre dans l'opération, après qu'on l'a débarrassé du liquide caustique adhérent.

Il s'agissait de résoudre ces deux questions :

1° Jusqu'à quel degré peut-on transformer le sulfate de soude en sulfite par la chaux et l'acide sulfureux?

2° Jusqu'à quel point le sulfite de soude peut-il être rendu caustique par la chaux?

Pour répondre à la première question, on peut se préparer une solution de bisulfite de calcium et la mélanger avec du sulfate de sodium, ou bien on peut directement ajouter la chaux à la solution de sulfate de sodium et y amener ensuite de l'acide sulfureux.

Dans une bouteille, on a éteint 5 grammes de chaux dans 50 centimètres cubes d'eau chaude; on y a ajouté encore 100 centimètres cubes d'eau, et, après le refroidissement, on a dirigé de l'acide sulfureux dans le liquide, jusqu'à solution complète. Après cela, on a introduit dans le flacon 20 grammes de sel de Glauber, on a bouché et agité jusqu'à ce que le sel fût dissous. Dans 10 centimètres de la liqueur filtrée, on a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Sulfate de calcium........... | 0.039 | grammes. |
| Bisulfite de calcium......... | 0.232 | — |
| Bisulfite de sodium.......... | 0.671 | — |
| Sulfate de sodium........... | 0.000 | — |
| Acide sulfureux............. | 0.087 | — |
| | 1.029 | grammes. |

Comme la soude contenue dans les 0gr.671 de bisulfite de sodium était combinée à 0gr.282 d'acide sulfurique, et que 0gr.023 d'acide (dans 0gr.039 de sulfate de calcium) étaient encore restés en solution, 100 — 8.15 = 91.85 pour 100 de l'acide sulfurique du gypse se sont séparés, car 0.282 : 0.023 = 100 : 8.15.

Dans une seconde expérience semblable, 5 grammes de chaux furent éteints dans 50 grammes d'eau et additionnés de 60 centimètres cubes d'eau d'une solution renfermant 20 grammes de sel de Glauber, et, après le refroidissement, mélangés avec de l'acide sulfureux. On trouva dans 10 centimètres cubes de la liqueur filtrée :

| | | |
|---|---|---|
| Sulfate de calcium........... | 0.039 | grammes. |
| Bisulfite de calcium.......... | 0.345 | — |
| Bisulfite de sodium.......... | 1.095 | — |
| Sulfate de sodium........... | 0.000 | — |
| Acide sulfureux.............. | 0.108 | — |
| | 1.587 | grammes. |

La quantité d'acide sulfurique correspondant à 1.095 de bisulfite de sodium était ici de 0gr.745; celle retenue dans les 0.039 de sulfate de calcium était de 0gr.023, et, par conséquent, le rendement de 96.92 pour 100; 0.745 : 0.023 = 100 : 3.08.

On voit, d'après cela, que la décomposition est limitée par la solubilité du sulfate de calcium, et que le résultat est d'autant plus complet que la concentration est plus grande et qu'il peut rester moins de sulfate de calcium en dissolution.

La solubilité de ce sel dans des solutions, comme celle dont il est question, est, d'après ce que j'ai constaté, assez constante et égale à 4 grammes par litre, plus grande, par conséquent, que dans l'eau pure.

Après un repos prolongé, il s'est séparé encore plus de sulfate de chaux.

En considération de ce fait et de la difficulté que l'on rencontre à obtenir une solution tant soit peu saturée de bisulfite de calcium, en brûlant du soufre, on a eu recours finalement à la seconde méthode, à celle qui consiste à mélanger ensemble le sulfite de calcium et le sulfite de sodium, et à diriger l'acide sulfureux dans le mélange.

Dans un appareil, qui sera décrit plus tard, on opérait sur 800 litres de liquides, et, avec une saturation par l'acide sulfureux moins complète que dans les expériences précédentes; on a obtenu cependant des résultats comme ceux qui suivent. Dans 10 centimètres cubes, il y avait :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sulfate de calcium......... | 0.039 | 0.039 | 0.039 | grammes. |
| Bisulfite de calcium,....... | 0.177 | 0.144 | 0.118 | — |
| Bisulfite de sodium........ | 0.600 | 1.406 | 1.348 | — |
| Sulfate de sodium......... | 0.000 | 0.014 | 0.069 | — |
| Acide sulfureux........... | 0.009 | 0.000 | 0.028 | — |
| | 9.825 | 1.603 | 1.602 | grammes. |
| | 90.90 | 94.76 | 89.79 | pour 100. |

Par un repos prolongé, il n'est pas douteux que l'excès de bisulfite de calcium eût, dans les deux dernières expériences, réagi sur le sulfate de sodium restant, et alors le rendement eût été 96.37 et 96.44 pour 100.

La transformation du sulfate de sodium en sulfite peut donc être considérée comme très-satisfaisante. On pourrait dire qu'elle est absolue, si, dans la causticisation subséquente, le gypse en dissolution ne reproduisait pas un peu de sulfate de soude.

La seconde question est relative au degré de causticité que l'on peut atteindre en traitant des solutions de bisulfite de sodium par la chaux

De même que pour rendre caustique le carbonate de soude, la dilution plus ou moins grande des solutions joue ici un rôle décisif. Un grand nombre d'expériences ont été faites, mais je n'en citerai que les résultats suivants :

On a rendu caustique, au laboratoire, une solution de sulfite de sodium renfermant, dans 1 litre :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 80 | 72 | 54 | 40 | 25 | grammes de soude. |
| 40 | 52 | 54 | 56 | 67 | 77 | pour 100. |

Dans une expérience en grand, on a traité environ 100 litres de liquide :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 30 | 21 | 16 | 14 | grammes de soude. |
| 75 | 80 | 84 | 87 | pour 100. |

Pour ces analyses, on a procédé comme suit :

$1^{gr}.25$ de chaux furent éteints dans 6 centimètres cubes d'eau chaude. On ajouta 28 centimètres cubes d'eau froide, puis 20 centimètres cubes d'une solution qui renfermait 0.165 de soude, sous forme de 0.378 de sulfate de soude avec 0.213 d'acide sulfurique, et 1.385 de soude sous forme de 2.815 de sulfite de sodium avec 1.787 d'acide. Au bout de quelques heures, on filtra et on oxyda la liqueur par le chlore. On y trouva 0.618 d'acide sulfurique. Dans le résidu, il y avait 1.354 d'acide sulfurique : 0.618 — 0.213 = 0.405. Donc : 1.354 : 0.405 = 77 : 23.

On a donc rendu caustiques 77 pour 100 du sulfite de soude. En même temps, il y avait, par litre du mélange, environ 25 grammes de soude à l'état de sulfite.

On ne peut s'attendre ici qu'à des résultats approchés. En outre que chaque parcelle de chaux s'éteint différemment, c'est-à-dire qu'elle vaporise une plus ou moins grande quantité d'eau, le résultat, dans l'exemple ci-dessus, eût été un peu plus élevé, si l'on avait d'abord versé seulement 10 centimètres cubes de la solution de sulfite, et ajouté le reste plus tard.

Il ressort des tableaux qui précèdent, que le sulfite de sodium a besoin d'être plus fortement dilué que le carbonate. D'ailleurs, avec le carbonate, le rendement en soude caustique n'est également pas absolument complet, dans la préparation en grand, du moins.

Dans le *Chemical News*, 1875, t. 32, p. 188, G.-E. Davis rapporte l'analyse d'une lessive rendue caustique seulement à 13° Twadlle, qui contenait, dans 1 litre, à côté de $50^{gr}.40$ d'hydrate de sodium, $7^{gr}.84$ de carbonate, et qui, par conséquent, n'était caustique qu'à 90 pour 100.

Pour le carbonate, comme pour le sulfite, la causticité incomplète tient évidemment à ce que la soude caustique, suivant son degré de concentration, décompose de nouveau ces sels. Au sulfite de calcium fraîchement formé, une solution concentrée de soude caustique peut enlever presque complétement son acide sulfureux.

Au point de vue de la causticité, le sulfite a sur le carbonate de soude cet avantage que le sel de calcium peut se déposer, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Le sulfite de calcium, même précipité à froid, se dépose très-vite au fond du vase, sous forme d'une poudre lourde et cristalline.

L'ébullition ne me donnait un rendement plus fort que lorsqu'elle était accompagnée d'une dilution produite par l'insufflation de vapeur ou par de l'eau « suppléée. »

Le grand appareil, mentionné plus haut, avait la disposition suivante :

Dans un vase à revêtement de plomb, on préparait une solution froide (de 18 à 20°

Baumé) avec le sulfate, au moment même où il sortait des cornues, dans lesquelles se développait de l'acide nitrique, au moyen du nitre du Chili et de l'acide sulfurique.

Ce sulfate ne renfermait que des traces de sels étrangers, puisque la principale impureté du nitre, le chlorure de sodium, était en majeure partie décomposé dans la cornue; par contre, il renfermait une quantité très-notable d'acide sulfurique libre, en moyenne, près de 15 pour 100 $SO^3$, et environ 0.5 pour 100 d'oxyde de fer.

La solution de sulfate coulait en très-mince filet, sur le fond d'un tonneau de bois, le vase de décomposition, dans lequel se trouvait du sulfate de chaux en suspension dans l'eau.

En agitant constamment, on fait absorber presque entièrement l'acide sulfureux, qui se dégage, et que l'on utilise pour la décomposition précédemment exposée (1).

Pour achever la réaction, on introduit de l'acide sulfureux, produit dans un petit fourneau par la combustion de soufre brut du Japon.

A cet effet, je me suis servi d'un courant de vapeur, d'une pression de 4 atmosphères, qui, d'un trou de tuyère de 6mm.5, passant dans un tube de 13 millimètres de diamètre, écarté de 20 millimètres, entraînait latéralement le courant d'air.

Un autre appareil, de petites dimensions et peu coûteux, etait formé de tubes de laiton réunis par des pas de vis; il résistait très-suffisamment à l'action de l'acide sulfureux, et la communication avec le fourneau à soufre étant fermée, il s'y produisait un vide de 450 millimètres de mercure. Le courant était suffisant pour faire brûler avec flamme 4kgr.5 de soufre par heure, sous une résistance hydraulique de 1 mètre d'eau.

Le gaz sulfureux passait du fourneau, par un conduit de fer de 50 millimètres, dans un tuyau de plomb qui, traversant le couvercle d'un grand tonneau, aboutissait sous un « faux fond » percé d'un grand nombre de trous. Ce tonneau laveur contenait 120 millimètres d'eau, que l'on renouvelait facilement lorsqu'elle s'échauffait. Il remplissait parfaitement son but, qui était de refroidir les vapeurs et de retenir le soufre entraîné.

De ce tonneau, l'acide sulfureux refroidi passait dans le vase de décomposition, par un tube de caoutchouc débouchant dans un tuyau de plomb de 65 millimètres à paroi mince. Ce tuyau pénétrait dans le tonneau par un orifice pratiqué dans le couvercle. Il était percé de plusieurs trous de 5 millimètres à sa partie inférieure, et arrivait presque au fond. Un second tuyau de plomb semblable, muni d'un tube de caoutchouc, pouvait être introduit par un autre orifice du couvercle, dans le cas où le premier aurait besoin d'être retiré par suite de son obstruction. Ce changement de tube pouvait s'effectuer en quelques secondes (2).

Le vase de décomposition était un tonneau à parois épaisses, de 1m.200 de diamètre, que l'on remplissait jusqu'à une hauteur de 750 millimètres. Son bord supérieur était entaillé de manière à pouvoir recevoir un fort couvercle A l'intérieur, il était traversé par un arbre vertical portant un agitateur dirigé horizontalement.

Ayant manqué d'une force mécanique commode, j'ai prolongé l'arbre jusqu'à travers le toit, et je l'ai pourvu d'une sorte de moulinet horizontal que je faisais tourner au moyen d'un jet d'air et de vapeur de la pompe aspirante dirigé sur les palettes.

Grâce au vide qui régnait dans l'intérieur de la cuve, le couvercle pouvait être calfaté avec un simple mastic de verrier (les ouvertures avec des plaques de caoutchouc), et il n'a jamais été nécessaire de le déranger durant toute la campagne.

Je me suis étendu un peu longuement sur ces détails, parce que l'introduction de l'acide

---

(1) Si l'on ajoute à la solution de bisulfate ci-dessus la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour transformer toute la soude en bisulfate, ou bien si, après avoir saturé la solution de sulfate très-chaude, on laisse cristalliser le sel de Glauber, et on n'emploie que l'eau-mère, on peut aussi, sans insuffler d'acide sulfureux, opérer la transformation en sulfite d'une manière assez complète et en peu de temps.

Mais il faut pour cela que le sulfite de calcium soit en quantité suffisante et que la solution de sulfate arrive avec une extrême lenteur au fond du tonneau.

(2) En grand, le tube pouvait être débouché en insufflant pendant quelques minutes de l'air comprimé.

sulfureux, et notamment l'obstruction fréquente des très-petites ouvertures d'écoulement, constituaient une difficulté unique, mais capitale du procédé.

Grâce aux dispositions qui viennent d'être décrites, je pouvais confier la surveillance et la conduite de toutes les opérations à un simple ouvrier. Celui-ci réglait la marche dans la cuve de décomposition à l'aide d'un manomètre à mercure adapté à la cuve et d'un manomètre à eau placé dans le laveur. Une élévation du mercure indiquait que les trous du tube de plomb étaient obstrués et qu'il fallait le changer.

Si le manomètre d'eau montait, c'est que le tube de fer venant du fourneau s'était bouché; cet inconvénient, d'ailleurs, n'arrivait que rarement et il était facile de le faire disparaître.

Pour reconnaître la fin de la décomposition, j'avais au commencement eu recours au titrage par une solution normale de chlorure de baryum. Plus tard, il suffisait de laisser déposer une petite portion du liquide, de faire bouillir la partie claire, et d'observer la quantité approximative de chlorure de calcium précipité. Plus tard encore, on se contenta d'apprécier l'odeur plus ou moins forte d'acide sulfureux.

Le sulfite de sodium absorbe l'acide sulfureux avec une telle énergie, qu'il est déjà près d'être transformé en bisulfite avant de répandre une odeur un peu intense de cet acide. Dans le cas actuel, l'odeur très-pénétrante provenait du bisulfite de calcium qui n'a pu se maintenir en dissolution que lorsque la quantité de sulfate de soude avait été considérablement réduite.

Du vase de décomposition, on faisait couler le liquide sur un filtre. Celui-ci consistait en une cuve de bois ouverte, de $1^{m}.50$ de diamètre sur 600 millimètres de hauteur, dans laquelle, vers la mi-hauteur, la surface filtrante était formée par un diaphragme troué, solidement établi et recouvert d'une étoffe de coton que l'on a fixée en l'enfonçant avec un marteau sur tout le pourtour du disque.

La moitié inférieure de cette cuve servait à rassembler la partie filtrée; un robinet d'écoulement était adapté au fond, et un second, très-près du diaphragme, établissait la communication avec la pompe à faire le vide.

Le vide était produit de la manière suivante :

La vapeur destinée à chauffer l'eau d'écoulement n'entrait pas directement dans le tuyau de plomb troué, mais agissait d'abord sous forme de jet qui, latéralement, aspirait l'air exactement comme plus haut. Un tube de plomb faisait communiquer le tuyau aspirateur avec l'intérieur du filtre.

Avec ce petit appareil, que, depuis douze ans, j'avais souvent employé pour filtrer, on pouvait, sans aucuns frais, obtenir un vide d'environ 350 millimètres, au moyen duquel la filtration et l'édulcoration du gypse s'opéraient rapidement. Une difficulté se présentait seulement lorsqu'on employait une certaine chaux caustique dont il se séparait de la silice gélatineuse dans le cours de la réaction.

L'édulcoration terminée, le gypse, devenu suffisamment sec, fut tassé dans des tonneaux et directement livré à la papeterie.

La filtration par le vide a ce grand avantage, que la substance qui reste sur le filtre s'en laisse détacher avec netteté. L'étoffe filtrante reste ainsi toujours propre et prête pour une nouvelle opération.

La liqueur qui passait avec les eaux d'édulcoration les plus fortes se rendait dans une bassine de fer. Là elle était mélangée avec un lait de chaux, toujours fraîchement préparé, au moyen d'un poids précis de chaux et d'une quantité sextuple d'eau bouillante. Cette manière de rendre caustique était à la fois très-simple et très-sûre, n'exigeant ni un grand excès de chaux, ni l'action de la chaleur, ni beaucoup de temps pour la clarification.

C'est d'après le poids de chaux employé qu'ont été calculées les dimensions des appareils, ainsi que le volume de solution de sulfate à employer dans chaque opération. Quant à la quantité de chaux elle-même, dans le cas actuel, elle a été proportionnée à la capacité de la bassine et aussi au degré de solution que l'on a adopté pour rendre caustique 30 grammes de soude dans un litre (= 75 pour 100 de causticité).

Après avoir soutiré la solution claire dans la bassine d'évaporation, on jetait sur le

filtre le dépôt formé par une bouillie de chlorure de calcium mêlé de l'excédant d'hydrate de chaux. Le filtre est entièrement semblable à celui précédemment décrit, sauf qu'il est construit en fer. La lessive caustique est séparée par l'aspiration du vide, et le résidu est reversé dans la cuve de décomposition.

La petite quantité d'oxyde de fer existant dans le sulfate joue un rôle d'une certaine importance. L'oxyde se dissolvait à l'état de sulfite en produisant une coloration rouge brune intense; mais cette couleur disparaissait au contact de l'air; elle s'évanouissait instantanément, lorsqu'on édulcorait le gypse avec de l'eau chaude. Pendant la causticisation, la combinaison ferreuse, précipitée de nouveau, se mélangeait avec le sulfite de calcium et rentrait dans la fabrication. C'est pourquoi il fallait éloigner l'oxyde de temps à autre.

Dans ce but, une fois par semaine, avant d'ajouter la solution de sulfate au sulfite de calcium, on versait dans ce sel de l'acide sulfurique étendu, puis on décantait avec une grande quantité d'eau que l'on rejetait.

A l'évaporation, la lessive caustique restait limpide jusqu'à 36° Baumé, puis la séparation des sels commençait. Dans un litre de lessive, à ce moment, il y avait 246 grammes de soude, dont 163gr.50 à l'état d'hydrate et 82gr.50 sous forme de sulfate, de sulfite, de nitrate et de chlorure. Il n'existait ni combinaisons sulfuriques, ni hyposulfureuses.

Une épreuve des sels retirés, en laissant continuer l'évaporation, donna en moyenne, après dessiccation :

| | |
|---|---|
| Matière insoluble | 1.53 |
| Sulfate de soude | 63.40 |
| Sulfite | 12.98 |
| Hydrate | 6.25 |
| Eau et indéterminé | 15.84 |
| | 100.00 |

Le sulfite s'est donc, en grande partie, oxydé de nouveau pendant l'évaporation et le séchage.

L'évaporation à siccité ne présentait aucun phénomène différent de ceux qui se produisent ordinairement, lorsqu'on prépare de la soude caustique. Seulement, du nitre, mis en liberté vers la fin de l'opération (jusqu'à ce moment, le nitrate de sodium du sulfate était resté inaltéré) produisait une coloration verdâtre désagréable. On pouvait la faire disparaître en ajoutant une nouvelle quantité de lessive; mais il était préférable de ne pas pousser trop loin la concentration.

D'ailleurs, ce n'est que dans les expériences que la lessive était évaporée à siccité; pour l'ordinaire, on ne concentrait que jusqu'à 40° Baumé.

Pour ce qui est de la dépense en matériaux, on peut s'en faire idée d'après les analyses, rapportées plus haut, des solutions de sulfite obtenues en grand. Dans l'avant-dernière, par exemple, il y avait, sur 0gr.465 de soude, 1gr.047 d'acide sulfureux, dont théoriquement 0gr.877 (la moitié de l'acide combiné à la chaux et le $^1/_4$ de celui combiné à la soude) doivent être précipités par la chaux. Cela fait, pour 100 de soude, 165 de chaux caustique.

Des 1gr.047 d'acide sulfureux, 0gr.523 furent absorbés dans la cuve de décomposition, ce qui revient à 112.5 $SO^2$ pour 100 de soude.

Dans le sulfate brut, contenant 15 pour 100 $SO^3$, il y a, pour 100 parties de soude, 40 $SO^3$, qui fournissent 32 $SO^2$. Les 80.5 $SO^2$ qui manquent, il faut donc les tirer d'une autre source, et, dans l'espèce, de 40.25 de soufre. En sulfate de sodium, il n'y a pas théoriquement de perte sensible, si les sels retirés pendant l'évaporation rentrent dans la fabrication.

La dépense de charbon, pour évaporer la lessive caustique, peut se calculer de la manière suivante. Pour le rapport de 30 grammes de soude dans 1 litre et 75 centièmes de causticité, il faut, pour 1 litre, 29 grammes d'hydrate de sodium, ou 7lit.240 pour 211 grammes d'hydrate. D'où il résulte que, pour chaque 100 parties d'hydrate de sodium, on a à évaporer 2900 parties d'eau.

Comme rendement, 100 parties de soude du sulfate, réduites à environ 95 pour 100 dans le vase de décomposition, puis aux 75 centièmes de ces 95 pour 100, pendant la caustication, fournissent 71 de soude = 62 d'hydrate de sodium. Comme résidu, 165 parties de chaux et l'acide sulfurique libre ou combiné, qui correspond aux 100 parties de soude, donnent 275 $CaSO^4$, mélangés avec 111 $CaSO^3$, si l'on ne veut rien retenir du fort excès de sulfite de calcium et, en tenant compte de l'eau combinée chimiquement, 491 du mélange abandonné comme matière de remplissage.

Dans la pratique et en chiffres ronds, on employait, pour 100 d'hydrate de sodium, dans la lessive de 36° Baumé, 200 de sulfate brut, 200 de chaux caustique, 400 de charbon et 100 de soufre. Ce dernier aurait pu être notablement diminué; si l'on disposait d'une seconde cuve de décomposition, on obtenait 400 de gypse sec.

Je ne saurais avoir l'idée de vouloir, si tard dans ce siècle, remplacer la méthode de Leblanc par un procédé où le sulfate de sodium constitue le point de départ. Pour que la fabrication par la chaux et le soufre soit applicable, il faut une source abondante et peu coûteuse de gaz acide sulfureux Or ce gaz est rejeté, dans un très-grand nombre d'opérations chimiques et métallurgiques, comme inutile et gênant. C'est cette circonstance seule qui m'engage à publier un procédé basé sur des conditions anormales qui se présentent dans l'industrie (1). Mon brevet, d'ailleurs, n'est pas un obstacle à ce qu'il soit pratiqué en Europe.

Mais en admettant que l'on puisse se procurer sans frais l'acide sulfureux, ce procédé peut parfaitement soutenir la comparaison avec la préparation ordinaire de la soude caustique au moyen du carbonate, sans compter que le résidu qu'il fournit peut être utilisé comme du sulfate de chaux très-blanc.

Je prends pour base le prix de revient calculé pour un « *caustic* » à 60 degrés, par M. J. Morrison, dans le *Chemical News*, 1875, t. XXXI, p. 150.

D'après ces données, on emploie sur les bords de la Tyne, pour 1 tonne ou 20 quintaux de *caustic* (= 15quint.5 d'hydrate de soude), 37 quintaux de « gâteau de sel » (*salt cake*), 22 quintaux de pierre calcaire, 11 de chaux caustique et 130 quintaux de charbon. 3 tonnes de ce charbon sont brûlées dans le fourneau à soude, 2 sous les *boat pans*, 1 tonne pour rendre caustique et 1/2 tonne pour la chaudière à vapeur. En déduisant de la consommation de combustion 40 quintaux pour la chaudière à vapeur et pour achever la préparation du *caustic*, les matières de quantités nécessaires, pour 100 d'hydrate de sodium au moment où l'on rend caustique, sont :

| | D'après mon procédé. | D'après Leblanc. |
|---|---|---|
| | — | — |
| Sulfate brut | 200 | 239 à 3 sh. 3 d. le quintal. |
| Chaux | 200 | 71 à 1 — 0 — |
| Pierre calcaire | » | 142 à 0 — 4 — |
| Charbon | 400 | 581 à 0 — 4 — |

Le procédé par la chaux et le soufre procure, en outre, l'avantage de donner une lessive beaucoup plus pure et complétement exempte des matières étrangères qui se produisent dans le fourneau à soude, notamment de sulfure de sodium.

C'est au lecteur de juger si, en même temps, il n'y a pas aussi économie de travail dans ce procédé.

En raison de la grande consommation et du prix élevé du plâtre cuit en Californie, j'ai fait des expériences, qui ne sont pas encore terminées, en vue d'utiliser à cet effet le sulfate de calcium secondaire.

Il s'agit moins d'obtenir un bon plâtre à moulages, qu'un produit qui possède toutes les propriétés de celui auquel les ouvriers se sont habitués.

J'ai opéré la cuisson dans une cornue verticale à marche continue, haute de 2m.44,

(1) Ainsi, à San-Francisco, par exemple, un soufre brut de bonne qualité coûte à peine le double d'un bon charbon de terre.

longue de 1m.20 et large de 0m.1 (elle s'évasait un peu vers le bas). Elle avait été construite avec des plaques réfractaires de 50 millimètres d'épaisseur, elle reposait sur deux appuis fonte et était ouverte en haut et en bas. A la partie inférieure, le gypse était soutenu par une provision de plâtre déjà calciné, dont on retirait périodiquement avec une pelle une certaine quantité. En haut, la cornue restait ouverte et recevait du gypse humide en morceaux, de la grosseur du poing, qui conservaient leur forme pendant la cuisson.

La cornue était entourée par les gaz de la combustion. L'appareil (1) ne présentait aucune difficulté et il offrait ceci d'avantageux, que le courant d'air, tirant de bas en haut, facilitait la volatilisation et empêchait la destruction des matériaux par une calcination trop forte. On reconnaissait que la cuisson était achevée lorsque les grumeaux tombaient en une poussière très-fine sous une légère pression de la main, ou bien par l'immersion dans l'eau. Le plâtre ainsi préparé n'av besoin d'être ni moulu, ni passé au tamis.

Ce plâtre était peu propre aux applications, parce que, mélangé avec l'eau, il absorbait trop vite. J'ai obtenu un produit meilleur en remplaçant le sulfate acide par un sulfate neutre, le sel de Glauber cristallisé dans une solution chaude. Le sulfate de calcium, formé dans la cuve de décomposition, avait alors la texture grenue du sulfite, se déposait promptement dans l'eau et se laissait très-bien filtrer.

Par une calcination à 180 degrés, une épreuve de 10 grammes, délayée dans 8 centimètres cubes d'eau, pouvait être moulée, se solidifiait dans l'espace de dix minutes, et donnait un moulage aussi dur que ceux que fournit le plâtre à modeler du commerce dans les mêmes circonstances.

Seulement, les modeleurs se trompaient facilement à l'aspect volumineux de ce plâtre et mélangeaient avec de grandes quantités d'eau.

Lorsqu'on veut préparer un tel plâtre granulé, il est bon, avant de se servir de la solution de sulfate, d'en précipiter le fer par un lait de chaux. Sans cela, le plâtre prend une légère teinte jaune.

Avec du sulfate neutre, la décomposition en sulfite se fait également mieux et les trous des tubes se bouchent moins facilement.

Ce plâtre granulé étant inférieur à l'autre comme matière de remplissage pour le papier, je n'en ai préparé qu'en petite quantité. On comprend facilement que, pendant la cuisson, le sulfite contenu dans le plâtre se transforme en sulfate.

J'avais l'intention de fonder une fabrique, après avoir terminé mes expériences. J'ai dû ajourner provisoirement l'exécution de ce projet, parce qu'une grande imprimerie de journaux, qui tirait son papier de l'établissement dont il a été question, se plaignait que ses caractères s'encrassaient et ne voulait plus de papier où entre de la chaux. Je n'ai jamais pu savoir si c'était la faute à mon remplissage, à l'imprimerie, ou à la fabrique de papier; mais je crois que celle-ci a fait de grands efforts pour préparer du papier exclusivement avec de la matière de remplissage pure. (*Dingler's Polytechnisches.*)

---

# QUELQUES OBSERVATIONS SUR LA MÈRE DU VINAIGRE, LA FLEUR DU VIN ET LES VINS FILANTS

Par M. J.-B. Schnetzler.

## I

On sait aujourd'hui, grâce aux travaux classiques de M. Pasteur, que la transformation du vin en vinaigre s'opère sous l'influence d'un petit champignon du genre Bacterium (*Mycoderma aceti*, Past.). Ce végétal est une cellule elliptique un peu étranglée au milieu,

---

(1) Brevet de l'Amérique du Nord, n° 181,833. L'appareil était destiné primitivement à la distillation des minerais de mercure en présence de l'air.

d'environ 1.5 millième de millimètre de longueur; ces cellules sont souvent réunies en chapelet. Ces petits organismes forment une mince pellicule à la surface du vin; ils attirent l'oxygène de l'air et en le transmettant à l'alcool, ils transforment celui-ci en acide acétique. Les cellules se multiplient par division et s'entourent d'une manière gélatineuse. Il se forme ainsi une couche épaisse, molle, gélatineuse, la *mère du vinaigre*, qui descend peu à peu au fond du liquide en perdant alors sa propriété acidifiante.

La mère du vinaigre que j'ai eu occasion d'examiner s'était formée spontanément dans une bouteille de vin blanc qui avait deux ans (1). Il s'était produit à la surface du liquide successivement des disques concaves de Mycoderma qui, en descendant au fond, s'entassaient les uns sur les autres, formant ainsi un cylindre de plus d'un décimètre de longueur et de deux centimètres de diamètre. Ce même liquide versé dans un tube à réaction y produisit le même phénomène. Lorsque le disque superficiel était allé rejoindre les autres disques, on pouvait fort bien observer une légère traînée de matière gélatineuse partant du dernier disque déposé jusqu'à la surface où commençait bientôt la formation d'une nouvelle mère. Sous le microscope, cette matière gélatineuse, dont les flocons nageaient dans le vin devenu acide, se composait de bactéries dont le mouvement devient d'autant plus prononcé que l'acidification est plus énergique (2). Après avoir bien fermé l'entrée du tube avec un bouchon de liège, la formation des disques continuait fort bien. Les bactéries qui contribuaient à leur formation venaient donc, dans ce cas, du liquide alcoolique et non de l'air. En automne, lorsqu'on écrase le raisin, on introduit dans le moût un grand nombre de petits champignons, surtout des Saccharomyces et Mycoderma (bactéries), qui, suivant les circonstances dans lesquelles se trouve le moût et le vin, produisent la fermentation alcoolique, les fleurs du vin, sa transformation en vinaigre, en vin filant, etc., suivant que l'un ou l'autre de ces champignons l'emporte dans le combat de la vie.

La matière qui a reçu le nom vulgaire de mère du vinaigre se compose, d'après ce qui précède, de bactéries (*Mycoderma aceti*, Past.) et d'une matière gélatineuse qui, suivant la couleur du vin, présente une couleur d'un blanc jaunâtre ou rouge. On regarde généralement la matière gélatineuse comme provenant de la gélatinisation de la cellulose des parois cellulaires. Cependant elle ne présente pas les réactions ordinaires de la cellulose; elle est insoluble dans le cuivre ammoniacal; l'iode et le chlorure de zinc ne la colorent pas en bleu ou en violet. Sous l'influence de la teinture d'iode elle prend une coloration jaune, de même que les nombreuses bactéries qu'elle renferme. Il faut cependant observer que la cellulose de la plupart des champignons présente ces mêmes caractères, ce qui l'a fait considérer comme une modification particulière de la cellulose proprement dite (*Pilzcellulose*). Bouillie dans l'eau, la matière gélatineuse de la mère du vinaigre devient plus opaque; elle ne se fond pas et prend au contraire une consistance plus ferme.

Par la pression, le liquide dont cette matière est gonflée s'écoule et le volume se réduit considérablement. Desséchée à l'aide de la chaleur, elle se réduit à une pellicule mince et cornée. Lorsqu'on la met alors en contact avec une flamme, elle brûle en charbonnant et en répandant l'odeur du papier brûlé. Ce qu'il y a de frappant, c'est la forte cohésion des lames qui forment la mère du vinaigre et la résistance très-considérable qu'elles opposent lorsqu'on veut les déchirer.

On observe la gélatinisation de la cellulose dans un grand nombre d'algues. Les cellules en chapelet des Nostocs, par exemple, produisent des masses gélatineuses très-volumineuses qui, dans le Nostoc commun, forment des lames d'un vert olive présentant aussi une cohésion assez considérable. Mais le fait paraît bien plus frappant lorsqu'on voit les

---

(1) Ce vin se trouvait chez M. Grivel, chimiste et fabricant de vinaigre, à Aubonne. Les bouteilles étaient bien bouchées, dans une armoire, loin de toute matière en fermentation. Une seule parmi plusieurs de ces bouteilles produisit en quelques mois la mère du vinaigre à une température qui ne dépassait pas 10 degrés.

(2) Il n'y a que les bactéries libres qui se meuvent; celles qui sont agglomérées par la matière gélatineuse sont immobiles.

légers flocons gélatineux qui produisent la mère du vinaire se réunir en lame épaisse très-difficile à déchirer.

On a observé récemment que certains champignons vivants possèdent la propriété de fixer ou d'absorber des quantités considérables de tannin, le *Penicillium glaucum*, par exemple. Pour voir si les bactéries de la mère du vinaigre ont la même propriété, j'ai plongé des lambeaux de cette matière dans une solution de sulfate de fer. Lorsque cette solution est exposée à l'air sans les fragments de mère du vinaigre, elle prend, comme on sait, bientôt une teinte jaunâtre; mais lorsqu'on y plonge la matière gélatineuse formée par le *Mycoderma aceti*, celle-ci prend peu à peu une coloration d'un vert bleuâtre, tandis que dans le vinaigre elle ne présentait aucune trace de cette coloration, car elle était d'un gris-jaune. Le vinaigre dans lequel flottent des bactéries isolées ou réunies en flocons gélatineux prend également, avec une solution de sulfate de fer, cette même coloration d'un vert bleuâtre, tandis que le vinaigre du commerce, dans lequel la plupart des bactéries se sont déposées, prend avec le même sel de fer une coloration jaunâtre. Si, comme il est fort probable, la coloration de la mère du vinaigre, sous l'influence d'un sel de fer, provient de la présence d'une certaine quantité de tannin, il faut en conclure que les bactéries ont attiré ce tannin du vin qui s'est transformé en vinaigre. Cette substance, en se fixant sur les matières albumineuses (protoplasma des bactéries) de la mère du vinaigre, a pu contribuer à donner à celle-ci en partie la cohésion et la résistance qu'elle oppose quand on veut la déchirer.

La chlorophylle manque complétement dans les bactéries; ces petits organismes ont néanmoins la faculté de former avec les éléments de l'alcool, de l'acide acétique, des sels, de l'eau, etc., une quantité considérable de matières protéiques et surtout de la cellulose, des matières grasses, etc. Pasteur pense que l'électricité joue ici le même rôle que la lumière dans les cellules à chlorophylle (1). L'action de l'électricité dans les cellules végétales n'est plus une simple hypothèse; d'après les observations de Velten (2) des courants d'induction produisent, dans le plasma mort de la cellule végétale, les mêmes mouvements qui sont connus sous le nom de *rotation*, *circulation*, etc., dans la cellule vivante. D'après Velten, la cause des courants plasmatiques et de tous les mouvements du protoplasma est à chercher dans des courants électriques produits par le contenu vivant de la cellule.

Déjà, en 1849, j'ai tâché de démontrer que la cause probable du mouvement ciliaire, du mouvement des spermatozoïdes, etc., était l'électricité. Or, les cils vibratiles des animaux et des végétaux ne sont autre chose que du protoplasma (3).

Dallinger et Drysdale (4) ont démontré à l'aide d'un fort objectif de Powell la présence d'un filament vibratile à chaque extrémité de Bacterium termo. Cohn avait déjà constaté un filament vibratile à chaque bout de Spirillum volutans.

## II

Le vin qui se trouve dans des bouteilles ou des tonneaux pas complétement remplis, ou dans des vases ouverts à l'air, se couvre dans un temps plus ou moins court d'une fine pellicule d'un blanc grisâtre finement plissée, qui est connue sous le nom de *fleur de vin*. Sous le microscope on trouve cette matière formée par de petits champignons, auxquels on a donné le nom de *Mycoderma vini*. Mais ce champignon diffère de celui qui forme la mère du vinaigre. D'après les recherches de Max. Rees, le champignon de la fleur du vin appartient au genre Saccharomyces, dans lequel nous trouvons le ferment de la fermentation alcoolique. Rees donne au *Mycoderma vini* Desm., identique avec *Mycoderma cerevisiæ* Desm., le nom de *Saccharomyces Mycoderma* Rees. Les cellules sont ovales, elliptiques; largeur 2-3

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXXII, p. 792.
(2) Just, *Bot. Jahresbericht*, 1876, p. 361.
(3) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 1849.
(4) *On the existence af flagellæ in Bacterium termo* (*Monthley microscop. Journal*, vol. XIV, 1875).

millièmes de millimètre ; longueur 6-7 millièmes de millimètre. Ces cellules se multiplient par bourgeonnement, formant ainsi des chapelets ramifiés. Dans certaines conditions, il y a formation d'ascospores, par exemple lorsqu'on mélange le vin qui a des fleurs avec de l'eau. Les cellules prennent alors une longueur de 20 millièmes de millimètre et leur protoplasma se différencie en 1-3 spores.

En automne 1877, je mis dans des bouteilles bien bouchées du jus de raisin tout frais. Les bouteilles furent placées dans une cave dont la température ne dépassait pas 10 degrés. La fermentation fut lente ; il se déposa beaucoup de lie au fond des bouteilles, une partie surnagea à la surface du liquide. Au printemps (mars) on décanta la partie parfaitement limpide du jeune vin qui avait encore une saveur légèrement douce. Sous le microscope on trouvait dans ce vin de nombreuses cellules de Saccharomyces ellipsoïdeus Rees et des bactéries avec et sans mouvement.

Les cellules de Saccharomyces bourgeonnaient et provoquaient dans le liquide une fermentation secondaire (*Nachgæhrung*). Exposé à l'air libre dans un tube à réaction le 6 avril, on voyait se former à la surface du liquide des fleurs sous forme d'une mince pellicule plissée. Ces fleurs se composaient du Saccharomyces Mycoderma Rees. Mais on pouvait observer entre cette forme et celle du Saccharomyces ellipsoïdeus, suspendues dans le liquide, toutes les transitions. Dans ce même vin exposé à l'air et à la lumière, les bactéries augmentent en nombre, et en se gélatinisant, elles forment de petits flocons suspendus dans le liquide. Dans un tube renfermant le même vin, mais placé dans l'obscurité, je n'ai pas observé ni l'augmentation ni la gélatinisation des bactéries ; tandis que ce même vin renfermait beaucoup de Saccharomyces ellipsoïdeus encore en suspension dans le liquide.

De Seynes a démontré que Saccharomyces Mycoderma Rees, porté sur un substratum sec qui lui fournit peu de nourriture, forme deux ou plusieurs spores dans des Asci. Ces spores germent dans des solutions sucrées en produisant des cellules bourgeonnantes. J'ai fait la même observation sur la fleur du vin qui s'était formée à la surface du liquide exposée à l'air dans un tube à réaction. La pellicule s'était épaissie ; sa partie supérieure, qui n'était plus en contact avec le liquide, mais encore humectée par absorption capillaire,était bien moins nourrie que la couche inférieure. On y voit des cellules plus allongées que dans la partie de la pellicule qui forme la véritable fleur. Ces cellules, plus longues et ponctuées, se groupent souvent en chaînes ramifiées qui portent à leurs extrémités des cellules arrondies. On y aperçoit, en outre, des cellules plus grosses, allongées, dans lesquelles le protoplasma s'est différencié en deux ou trois petites cellules arrondies.

Malgré les bactéries existant dans le vin exposé à l'air et à la lumière sur lequel il s'est formé une épaisse couche de fleurs, il n'y a pas eu acidification, il ne s'est pont formé de mère ; les Saccharomyces l'ont emporté sur les bactéries dans le combat de la vie,

J'ai exposé le même vin de 1877, qui avait subi une fermentation incomplète dans des bouteilles fermées, mais qui, à l'œil nu, était parfaitement limpide, dans un bain-marie à une température de 80 degrés. Exposé ensuite à l'air dans les mêmes conditions que le vin non chauffé, le premier ne présentait aucune trace de fleurs, lorsque le second en était complétement couvert.

On obtient le même résultat en ajoutant à ce vin blanc 1 pour 100 de borax. Depuis le 6 avril jusqu'à aujourd'hui (6 juin), il n'y a pas trace de fleurs à la surface du liquide exposé librement à l'air. Le borax empèche dans ce cas le développement des Saccharomyces qui se trouvent dans le liquide, quoique ce même vin renferme encore, malgré le borax, des bactéries vivantes ; celles-ci ne se multiplient pas et elles sont devenues incapables de produire la fermentation acétique. Dans du gros vin rouge de Nîmes, le borax a également empèché la formation des fleurs ; mais, dans ce cas, la couleur du vin s'altère. En prenant une moindre quantité de borax on pourrait empêcher la formation de la fleur sans altérer ni le goût ni la couleur. Les vins colorés artificiellement changent plus facilement de couleur avec le borax.

Revenons encore une fois, en terminant, sur les rapports qui existent entre Saccharomyces ellipsoïdeus Ress et Saccharomyces Mycoderma du même auteur. L'espèce de Saccha-

romyces qui était en suspension dans mon vin était bien Sacch. ellipsoïdeus; il présentait exactement la forme bien connue de ce champignon, forme reproduite par Rees dans son excellent travail intitulé : *Botanische Untersuchungen über Alkoholgæhrungspilze* (1870). La pellicule plissée qui s'était formée sur le vin exposé à l'air présentait tous les caractères de la fleur du vin. Elle s'épaississait dans le tube, mais ce n'était pas une simple accumulation de petits champignons, c'était la membrane caractéristique de la fleur. Dans les couches inférieures de cette peau en contact avec le liquide, le Saccharomyces présentait encore la plus grande analogie avec Sacch. ellipsoïdeus, tandis que dans les couches supérieures plus aériennes, il présentait tous les caractères du Sacch. Mycoderma que Rees représente dans sa fig. 10 et 11, tab. IV, loc. cit. En voyant ainsi toutes les transitions entre Sacch. ellipsoïdeus et Sacch. Mycoderma, on peut se demander si les deux espèces ne sont pas identiques. Pour résoudre cette question, il faudrait cependant un plus grand nombre d'observations.

Ce qui parlerait en faveur de cette manière de voir est une observation de M. A. Schulz, qui a publié un travail très important sur Saccharomyces Mycoderma dans les *Annalen der Œnologie*, t. VII, p. 115-147 (1).

Les expériences de M. Schultz démontrent que le champignon de la fleur du vin, se développant dans des solutions sucrées, peut produire la fermentation alcoolique.

### III

Pendant deux années de suite, du bon vin blanc de Lutry, versé dans un petit tonneau de 100 litres, devenait filant, tandis qu'il restait parfaitement fluide dans le grand vase d'où il avait été tiré. Les deux fois, avant de mettre le vin dans le petit tonneau, celui-ci avait été lavé comme cela se pratique ordinairement et même soufré. Examiné sous le microscope, ce vin, qui coulait comme de l'huile et qui avait pris une couleur opaline, était rempli d'une quantité énorme de bactéries excessivement petites, de forme globuleuse et réunies ordinairement en chapelets. Elles ont, d'après Pasteur, qui les a mesurées dans un vin blanc nantais, un diamètre d'un millième de millimètre; les miennes étaient même plus petites. Ces bactéries se développent surtout dans les vins blancs, rarement dans les rouges ; comme celles de la mère du vinaigre, elles subissent la gélatinisation et, d'après Pasteur, elles forment quelquefois une véritable peau entièrement analogue à celle de la mère du vinaigre. Cependant, les bactéries de cette peau diffèrent du Mycoderma aceti en ne produisant pas la fermentation acétique. Comme cette maladie se déclare dans les tonneaux ou dans les bouteilles les mieux bouchées, les germes des bactéries qui produisent dans les vins filants une fermentation accessoire doivent venir du raisin. Dans les tonneaux qui ont contenu du vin filant, nous avons une véritable infection de bactéries qui restent dans les interstices du bois et qui transmettent la maladie au vin qu'on verse dans ces vases infectés. Ce n'est qu'en les traitant à plusieurs reprises avec des matières antiseptiques comme l'acide sàlicylyque, le borax l'acide sulfureux, etc., qu'on peut annuler l'action du ferment organique.

Que l'état particulier du vin filant provienne de la gélatinisation de bactéries ou d'une fermentation particulière, c'est toujours la présence et la multiplication des bactéries qui est la cause première de la maladie. Dans les vins rouges, cette altération ne se montre que très-rarement, tandis qu'elle se produit fréquemment dans les vins blancs provenant de raisins qui n'ont pas été fortement pressurés et qui après avoir été foulés ne sont pas restés longtemps en contact avec le moût. D'après M. François, etc. (1) le tannin précipite la matière gélatineuse du vin gras. Cet auteur a fondé sur l'emploi du tannin un remède très apprécié en Champagne pour prévenir la maladie de la graisse ou des vins filants (Pasteur, *Études sur le vin*). L'action du tannin sur la matière gélatineuse des vins filants pourrait nous expliquer la différence qui existe sous le rapport de la maladie entre les vins rouges et les blancs. Les vins rouges, surtout les nouveaux, renferment généralement plus de

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XLIV, 1829-1831.

tannin que les vins blancs. Les bactéries qui arrivent des raisins écrasés dans ces vins se trouvent bientôt tannés et leur multiplication est arrêtée. Lorsque ces vins sont dépouillés de leur excès de tannin, les bactéries de la fermentation acétique qui ont survécu peuvent se développer et rendre le vin acide.

Dans les vins blancs, moins riches en tannin, les bactéries qui les rendent filants se développent plus facilement. Une partie d'entre elles absorbent le tannin, les autres se multiplient, se gélatinisent et produisent la fermentation des vins filants. On comprend alors qu'en ajoutant à temps une certaine quantité de tannin, on peut combattre efficacement la maladie.

Ce même vin filant dont je viens de parler renfermait une quantité considérable de mycélium de Mucor racemosus. Le protoplasma de ce mycélium s'était différencié en cellules globuleuses (gemmes) qui se trouvaient également répandues dans le liquide, soit à l'état isolé, soit en colonies gélatinisées. Ces cellules globuleuses (*Kugelhefe*) ont la propriété de produire la fermentation alcoolique dans un liquide sucré. Ce mode de reproduction du Mucor nous fournit une nouvelle preuve de l'influence du milieu ambiant sur le développement des organismes.

En 1854, les vins blancs du canton de Vaud étaient excellents. Après la fermentation, ils se montrèrent très-limpides, mais au moment des chaleurs de l'été, un bon nombre des meilleurs vins devinrent gras. M. R. Blanchet, qui fit une communication sur ce sujet à notre Société dans la séance du 5 décembre 1865, dit que le tannin ajouté au vin rétablit la limpidité et il en conclut qu'en 1854 les raisins manquaient de tannin. MM. Jean de la Harpe et S. Baup, qui prirent part à la discussion, expliquèrent les différences observées cette année entre les vins de Lavaux, La Côte et d'Aigle, parce que à La Côte et à Aigle on foulait alors le raisin à la vigne, tandis qu'à Lavaux il n'était ordinairement foulé qu'à l'instant de le mettre dans le pressoir. M. Borgeaud ajoute qu'il a essayé en 1854 de faire couler son vin sur du marc et que ce vin s'est très-bien conservé (1).

---

# ACTION DE L'EAU SUR DIVERS MÉTAUX

## Perforation des réservoirs de zinc.

Par M. X. Rocques.

Il a été observé que les métaux, et en particulier le zinc, le plomb et le cuivre sont assez facilement attaqués par l'eau ordinaire ; ces métaux se recouvrent d'abord d'une couche grisâtre, puis donnent, après un certain temps, des carbonates qui forment des taches blanches ou vertes.

Or, on remarque souvent dans les réservoirs de zinc la formation de dépôts boueux en même temps qu'une usure des parois du réservoir. Cette usure ne se fait que de place en place, le zinc est rongé, son épaisseur diminue graduellement aux points attaqués, et, à un certain moment, le plus petit effort comme, par exemple, une piqûre d'épingle, suffit pour perforer la plaque.

Nous avons cherché à expliquer cette attaque, et nous sommes arrivé aux résultats suivants :

Le zinc pur est attaqué par l'eau ordinaire qui donne naissance à de l'oxyde de zinc en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. L'action, une fois commencée, continue plus rapidement, car il s'établit une sorte de circuit entre le zinc métallique et son oxyde. Dans des conditions analogues le plomb et le cuivre se comportent de la même façon. L'oxygène dissous dans l'eau accélère la réaction en facilitant la formation de l'oxyde. Cependant cette attaque finit par s'arrêter lorsque le métal est recouvert d'une couche d'oxyde;

---

(1) *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, t. IV, p. 342, 343.

elle ne peut continuer que si celui-ci est enlevé soit mécaniquement, comme cela peut se produire par un courant d'eau dans un réservoir, soit chimiquement quand l'eau contient en dissolution de l'ammoniaque qui dissout l'oxyde de zinc, lequel se régénère aussitôt que la surface métallique est décapée.

L'acide carbonique et les bicarbonates alcalins ou terreux attaquent d'abord avec plus de vivacité le métal, mais le carbonate, s'il n'est entraîné, ne tarde pas à protéger la surface métallique.

Les phénomènes se présentent d'une façon nette avec le plomb et le zinc; le cuivre s'attaque moins rapidement.

Tous les faits ci-dessus produits par des actions chimiques très-faibles sont eux-mêmes peu intenses, mais il n'en est plus de même lorsque aux métaux purs on substitue des alliages ou des métaux impurs.

Si l'on prend, par exemple, le zinc du commerce qui renferme du fer, de l'arsenic, on remarque que son usure est plus rapide et qu'il s'attaque inégalement; l'alliage étant toujours hétérogène, ce sont les parties alliées qui forment couple électrique et s'attaquent les premières.

On peut se rendre compte par les expériences suivantes de l'altération que subissent plusieurs métaux se trouvant en présence dans l'eau :

1° Dans 10 litres d'eau de la Vanne on a placé trois lames, l'une de zinc, la seconde de plomb, la troisième de cuivre, en ayant soin qu'elles se touchent deux à deux; au bout de trois jours, les métaux étaient noircis aux points de contact; au bout de quinze jours, il se forma sur le plomb une trace blanche; enfin, au bout d'un mois, on put constater la présence du carbonate de zinc en quantité assez notable sur le zinc et principalement sur le plomb. Le cuivre paraissait peu attaqué. L'eau évaporée et examinée contenait des traces de zinc.

2° Dans 10 litres d'eau de la Vanne, on place quatre lames métalliques superposées dans l'ordre suivant : étain, zinc, cuivre, plomb. Au bout de quelques jours, ces plaques, qui étaient parfaitement nettes, sont devenues ternes; au bout d'un mois, on a constaté un transport général des métaux les uns sur les autres et une attaque assez notable. La face du cuivre opposée au zinc s'était recouverte de carbonate de zinc blanc.

En nettoyant ces lames et les replaçant dans l'eau, l'attaque recommençait plus vive encore et donnait naissance, au fond du vase, à un léger dépôt de carbonate de zinc mêlé d'un peu de plomb.

On a fait passer un courant d'acide carbonique dans cet essai, ce qui a déterminé une attaque plus vive dès les premiers moments, mais la couche mince de carbonate qui s'est formée n'a pas tardé à entraver l'action.

Sans nous arrêter davantage sur les expériences, nous pensons qu'on peut poser à ce point de vue les conclusions suivantes :

1° Les métaux précités sont attaqués lentement par l'eau ordinaire et par les solutions salines en général (bicarbonates, chlorures).

2° L'attaque est plus vive et les phénomènes de transport apparaissent si on a plusieurs métaux en présence, parce qu'alors à l'action chimique s'ajoute l'action électrique.

3° La présence des matières organiques azotées et de l'ammoniaque accélère la réaction, principalement dans le cas du zinc.

4° Les phénomènes se présentent avec leur intensité maximum en présence de l'oxygène. C'est particulièrement le cas de la surface du réservoir où la paroi se trouve tour à tour en contact avec l'eau et avec l'air.

Le laboratoire municipal ayant eu à analyser des boues de la nature de celles dont il a été parlé plus haut, nous en avons fait l'analyse, et, comme on le verra, les phénomènes précédents avaient été assez intenses pour charger ces dépôts d'une grande quantité de métaux toxiques.

Les réservoirs dans lesquels ces boues avaient pris naissance étaient en communication

d'un côté avec un tuyau de plomb, de l'autre avec des robinets de cuivre. Les courants pouvaient donc prendre facilement naissance, d'autant plus que le zinc contenait des quantités notables de fer et d'arsenic.

Le premier échantillon de boues recueilli après trois mois a présenté la composition suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Humidité à + 100 degrés | | 9.27 |
| Pertes au rouge. | Matières organiques | 16.80 |
| | Ammoniaque (sels d') | Quantité notable. |
| | Chlore | Traces. |
| | Acide sulfurique | Traces. |
| | Acide carbonique | 4.98 |
| Matières fixes au rouge | Silice | 30.74 |
| | Oxyde de fer, Alumine | 13.02 |
| | Chaux | 17.09 |
| | Magnésie | 0.86 |
| | *Oxyde de zinc* | 5.00 |
| | *Oxyde de plomb* | 2.01 |
| | *Oxyde de cuivre* | Traces. |
| | Alcalis | Traces |
| | Total | 99.77 |

Comme on le voit par les chiffres ci-dessus, le dépôt est un mélange de carbonates et de silicates.

La proportion de matières organiques y est relativement considérable.

Lorsqu'on calcine les dépôts, il se dégage une quantité très-notable d'ammoniaque.

Une grande partie est du fer à l'état de protoxyde.

Enfin on y rencontre les trois métaux : *zinc, plomb, cuivre ;* ce dernier en traces notables et les deux derniers en forte proportion.

On a opéré la recherche de ces métaux en brûlant la matière organique par l'acide nitrique fumant, puis en reprenant le résidu minéral par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique.

Dans cette solution, on a précipité le cuivre et le plomb par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide, etc.

Après l'obtention de ce premier dépôt, le réservoir a été vidé, puis nettoyé, ensuite rempli de nouveau. Un dépôt s'est formé qui renfermait sur 100 parties :

| | | |
|---|---|---|
| Humidité à + 100 degrés | | 1.06 |
| Pertes au rouge. | Matières organiques | 19.19 |
| | Ammoniaque (sels d') | Traces notables. |
| | Chlore | Traces. |
| | Acide sulfurique | — |
| | Acide carbonique | 5.13 |
| Matières fixes au rouge | Silice | 30.25 |
| | Oxyde de fer, Alumine | 13.07 |
| | Chaux | 14.18 |
| | Magnésie | 0.41 |
| | Alcalis | Traces. |
| | *Oxyde de zinc* | 11.56 |
| | *Oxyde de plomb* ...5.8 | 5 |
| | *Oxyde de cuivre* | Traces. |
| | Total | 100.70 |

Une partie du fer était également dans ce dépôt à l'état de protoxyde.

La quantité de cuivre est plus notable dans ce dépôt que dans le précédent.

En comparant les deux analyses qui précèdent, on remarque que les deux dépôts ont une composition analogue, seulement la proportion des métaux est bien plus considérable dans le dernier.

Nous pensons que cette différence est due probablement à ce que les parois du réservoir ayant été légèrement craquelées par le nettoyage qu'elles ont subi, l'air humide a commencé à agir sur le métal, et l'eau arrivant à nouveau a pu mordre plus facilement sur les parois, comme on l'a observé dans une des expériences citées plus haut.

Quoi qu'il en soit, la proportion des oxydes métalliques était dans les deux cas très-notable, et il pouvait se faire que l'usage de cette eau devînt dangereux pour la santé, les sels de zinc étant très-vénéneux.

On doit donc apporter un grand soin dans la construction des réservoirs.

Il faudrait, autant que possible, éviter de mettre plusieurs métaux en présence, employer le zinc aussi pur que possible, et surtout ne pas placer les réservoirs à côté des cuisines ou de tout autre lieu pouvant dégager de l'ammoniaque.

Il serait d'ailleurs bien plus avantageux d'écarter complétement le zinc et de n'employer pour construire les réservoirs que des plaques de tôle.

### ATTAQUE DES TUYAUX DE PLOMB ÉTAMÉ PAR LES EAUX

Nous signalerons encore dans le même ordre de faits l'attaque des tuyaux de plomb étamé par les eaux contenant de faibles quantités de chlorure de sodium, de sels ammoniacaux et de bicarbonate de chaux.

Un réservoir étant en communication avec des tuyaux de plomb étamés intérieurement, il s'est formé sur le réservoir une légère couche blanche qui a été envoyée au laboratoire municipal.

Ce dépôt était formé de pellicules très-minces, blanches et cristallines, contenant dans leurs interstices des bulles de gaz qui les rendaient très-peu denses et les maintenaient à la surface de l'eau.

L'analyse de ce dépôt a donné :

| | |
|---|---|
| Humidité | Traces. |
| Silice | 0.068 |
| Alumine } Oxyde de fer } | 0.772 |
| Chaux | 54.600 |
| Magnésie | 0.670 |
| Acide carbonique | 43.600 |
| Carbonate de plomb | 0.027 |
| Total | 99.735 |

Ces cristaux étaient donc formés, en majeure partie, de carbonate de chaux (97 pour 100) et contenaient une quantité très-sensible de carbonate de plomb.

On a pensé que celui-ci ne pouvait provenir que des tuyaux de plomb. En effet, on a constaté, en ouvrant un de ces tuyaux, que sa surface intérieure était pointillée par une foule de petites cavités.

Ces tuyaux étaient reliés entre eux par des rondelles de fer, et aux points ainsi reliés, la corrosion était très-profonde, et plusieurs grammes de plomb avaient été dissous et entraînés.

Le réservoir alimentait des chaudières ; nous avons examiné les dépôts formés dans celles-ci, ils présentaient la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Humidité.................... | Traces. |
| Silice........................ | 1.240 |
| Alumine.................... } Oxyde de fer............. } | 2.560 |
| Chaux........................ | 52.300 |
| Magnésie.................... | 0.980 |
| Acide carbonique............ | 41.900 |
| Carbonate de plomb.......... | 0.920 |
| Carbonate de cuivre......... | Traces. |
| Total....... | 99.900 |

Comme on le voit, les métaux s'étant accumulés par suite de l'évaporation, on a pu constater, outre le plomb, des traces de cuivre.

Les causes qui ont occasionné les dépôts calcaires et l'attaque des tuyaux de plomb sont les mêmes que celles qui ont occasionné l'attaque des réservoirs de zinc, c'est-à-dire l'action chimique des sels sur les métaux, et l'action électrique provenant des couples plomb et cuivre, plomb et fer.

Il est également possible que la faible quantité d'arsenic contenue dans l'alliage plomb et étain ait favorisé les attaques partielles.

Nous pensons donc que, suivant la nature et la quantité des sels contenus dans une eau, on substituera souvent avec avantage les tuyaux de fer aux tuyaux de plomb.

---

# PRODUCTION DE L'IODE

Il n'est pas très-certain que les prix actuels de vente de l'iode soient très-rémunérateurs pour les fabricants français et écossais. Plusieurs usines ont, dit-on, cessé leurs travaux dans ces pays. La production annuelle de la soude de varech, en France, est d'environ 29,000 tonnes, et deux des principales usines livrent au commerce 80,000 livres d'iode et d'iodure de potassium. Dans le Royaume-Uni, on fait annuellement 10,000 tonnes environ de soude de varech, qui valent 100 francs la tonne et représentent 200,000 tonnes de varech non séché.

Les herbes de mer profonde (*Laminaria digitata et L. saccharinus*), qui sont jetées en hiver sur la côte par les ouragans, sont les plus riches en sels d'iode et de potasse. On ne compte plus aujourd'hui, en Écosse, que trois manufactures qui extraient l'iode de la soude de varech : ce sont celles de W. et M. Paterson, de Glascow ; de M. Hughes, de Barrow, et de la N. B. Chemical Company, Dalmuir.

Les productions du Pérou, du continent et du Royaume-Uni paraissent satisfaire amplement aux besoins actuels. Il semble aussi qu'on peut obtenir l'iode, dans l'Amérique du Sud, à un prix relativement plus bas, parce qu'il est un produit secondaire qu'on extrait dans le cours de la fabrication du nitrate de soude, tandis que les dispositions nécessaires pour extraire l'iode de la soude de varech sont excessivement coûteuses et entraînent une main-d'œuvre et des machines fort dispendieuses.

D'après le tableau suivant des prix de vente de l'iode, on remarquera que ce commerce a été soumis à une grande fluctuation et qu'il est fort douteux que ce produit, malgré la concurrence du Pérou, revienne aux bas prix de 6 fr. 25 à 8 fr. 75 la livre qu'il avait, il y a seize ou dix-sept ans. La consommation de l'iode a augmenté, et on en a fait tous les jours de nouvelles applications. Les États-Unis en importent environ 25,000 livres.

En 1872, l'iode atteignit un prix exagéré, à cause de sa demande élevée pour fabriquer une nouvelle couleur d'aniline. Cette couleur, un instant fort en vogue, ne se montra pas satisfaisante et est actuellement abandonnée.

| | Prix de l'iode par livre. | | Prix de l'iode par livre. |
|---|---|---|---|
| | fr. | | fr. |
| 1866 | 12.50 | 1874 | 18.75 |
| 1867 | 15.00 | 1875 | 13.30 |
| 1868 | 15.80 | 1876 | 9.55 |
| 1869 | 16.25 | 1877, de 9 fr. 55 à | 17.50 |
| 1870 | 15.80 | 1878, de 12 fr. 50 à | 21.65 |
| 1871 | 17.90 | 1879, de 21 fr. 65 à | 23.30 |
| 1872 | 42.50 | 1880 | 17.50 |
| 1873 | 30.80 | | |

Une publication allemande annonçait, vers la fin de 1877, que l'extraction de l'iode des eaux-mères du salpêtre du Chili (*sic*), qu'on obtient des mines du Pérou, menaçait de détruire l'industrie écossaise qui retire le produit des varechs ou des soudes de varechs. Dès 1871, la production de l'iode provenant des nitrates du Pérou fut reconnue avantageuse et détermina l'abaissement de son prix jusqu'au 7 février 1877, époque à laquelle tous les fabricants d'iode se coalisèrent pour concentrer tous les produits de leur fabrication dans une seule main, et relever ainsi les prix par la création de ce monopole. Mais le Pérou seul produit assez pour satisfaire aux besoins de toutes les nations, et cette abondance amènera nécessairement dans l'avenir une baisse considérable de prix. Les monopoleurs écossais, qui tournèrent d'abord en ridicule les nouvelles qui annonçaient la possibilité d'extraire l'iode des eaux-mères du Pérou, s'apercevront sûrement, dans un temps fort rapproché, qu'il n'est plus avantageux de travailler la matière qui a été si longtemps la source exclusive de cet important agent.

Il est une nouvelle source d'iode qui sera probablement utilisée, ce sont divers phosphates naturels que l'on sait contenir des quantités appréciables d'iode sous forme d'iodure de calcium.

Le phosphate de chaux ou phosphorite qu'on trouve, en France, dans le département de Tarn-et-Garonne, est traité à l'état pulvérulent par l'acide sulfurique; la vapeur qui se dégage pendant l'opération est recueillie dans des tubes en fer (dans lesquels elle est attirée par un aspirateur puissant) à l'état de gâteau humide. Le liquide qui s'accumule contient jusqu'à 518 milligrammes d'iode par litre, sous forme d'un composé ferreux (à cause des tubes), duquel on le précipite à l'état d'iodure de cuivre au moyen du sulfate de cuivre. On n'utilise pour le moment qu'une petite portion de l'iode contenue dans le phosphate; mais le seul fait qu'on peut l'obtenir de cette source réagira très-certainement contre les prétentions élevées des spéculateurs.

L'extraction de l'iode au Pérou rencontre actuellement de nombreuses difficultés pratiques, et l'on n'a encore exporté ce produit qu'en proportions relativement faibles. Les quantités exportées ont été, en 1874, de 497 quintaux, et en 1886, de 901. Ce dernier résultat provenait de cinq fabriques en activité et l'on avait espéré qu'il serait deux fois plus considérable. On a estimé que la proportion d'iode qui se trouve dans le conglomérat de sels et de sable, appelé *cyliche* par les ouvriers du pays, était de 16 pour 100, ou de 1645 grammes par tonne environ, et il est possible de fabriquer 5,000 ou 6,000 quintaux d'iode dans cette région. Le relèvement du prix de cette substance en ces dernières années résulte de la suspension des arrivages de l'Amérique du Sud, à cause de la guerre entre le Pérou et le Chili; mais lorsque cette cause n'existera plus, il n'est pas douteux que la fabrication de l'iode ne soit reprise vigoureusement.

Dans une lettre adressée au professeur Wagner, on trouve les détails suivants sur la production de l'iode dans la province de Tarapaca (Pérou). Par suite de l'accord établi entre les fabricants français, écossais et péruviens, pour maintenir élevé le prix de l'iode, cette fabrication s'est largement développée dans l'Amérique du Sud.

On ne comptait autrefois que quatre établissements qui se livrassent à l'extraction de l'iode des eaux-mères des raffineries de salpêtre; on en connaît aujourd'hui huit en activité qui produisent annuellement 2,800 quintaux de cette matière, et quatre sont en con-

struction, qui élèveront la fabrication de l'année à 3,500 ou 3,800 quintaux. On espère que la fabrique d'Autofagasta donnera, seule, 2,000 quintaux. Les diverses méthodes adoptées pour extraire l'iode des eaux-mères se résument dans les trois suivantes :

1° On décompose la liqueur-mère par une quantité donnée de sulfate de soude, et l'iode obtenu de l'iodure de soude est filtré, lavé, exprimé et sublimé;

2° On ajoute à la liqueur-mère du sulfate ou du bisulfate de soude, jusqu'à ce que l'iode soit précipité et transformé en acide iodhydrique, puis on précipite ce dernier au moyen d'une solution de chlorure de cuivre;

3° On laisse la liqueur-mère concentrée cristalliser, et l'eau est distillée avec la quantité de bisulfate de sodium équivalent à celle de l'iode contenu. (*Journal of applied science.*)

---

# VARIÉTÉS

## Purification de la gélatine pour la photographie.

Les impuretés qui se trouvent dans la gélatine peuvent être ou mécaniques ou chimiques, et les dernières sont beaucoup plus difficiles à enlever que les premières, d'autant qu'elles se combinent plus ou moins avec la matière elle-même. Elles ne paraissent pas, heureusement, exercer dans l'émulsion la même action nuisible que les impuretés mécaniques qui, bien que seulement à l'état de suspension, sont excessivement difficiles à éliminer par simple filtration, surtout après que l'émulsion est faite, parce qu'elles sont dans un état de division tout à fait semblable à celui du bromure lui-même ; il ressort donc de cette circonstance que les moyens dont on se servira pour enlever les impuretés auront pour résultat d'enlever aussi le bromure.

Les impuretés mécaniques dans la gélatine consistent principalement en chaux sous forme de carbonates, de sulfates et de phosphates, en corps gras, quelquefois en fibre animale et toujours en ce composé indéfini qui est la poussière. Celle-ci s'y trouve généralement et quantité considérable parce qu'on expose les feuilles ou plaques de gélatine, sous formes de gelée, a un fort courant d'air, pour les faire sécher, sur des filets en corde au en fil de fer, et que toute la poussière en mouvement vient tomber et adhérer à la surface. Dans quelques fabriques anglaises, on emploie des réseaux en fil de fer, mais on nese sert généralement en Europe que de filets en corde, de sorte que la matière filamenteuse s'attache à la gélatine et y reste. Pour obvier à cet inconvénient, certains fabricants lavent, dit-on, la surface des feuilles de qualité supérieure dans de l'eau chaude, après qu'elles ont subi une première dessiccation.

Bien qu'il soit presque impossible, ainsi que nous l'avons dit, d'éliminer la matière insoluble par simple filtration, à cause de la viscosité de la solution, on peut cependant y arriver complétement au moyen du procédé qu'on emploie vulgairement en cuisine pour clarifier les gelées. Ce procédé consiste à mêler avec la solution de gélatine de l'albumine de blanc d'œuf, et puis d'élever le mélange à une température assez élevée pour coaguler l'albumine qui emprisonne, en se coagulant, les particules insolubles. On verse ensuite le tout dans une manche de flanelle qu'on suspend devant le feu, et la solution passe à travers claire et transparente, eût-on même employé de la gélatine opaque, en même temps que les parties grasses sont retenues par l'albumine coagulée.

En pratique, cependant, il sera très-difficile de traiter ainsi, avec succès, des solutions épaisses, parce qu'elles ne passeront pas à travers le filtre comme les solutions claires, telles que les gelées, et que, d'autre part, les solutions concentrées se figent beaucoup plus vite et à une température plus haute que les solutions faibles; il est donc nécessaire, si l'on a une solution concentrée à purifier, d'adopter une autre méthode.

Celle que nous avons employée avec un succès complet ne demande aucune filtration, et cependant la solution est rendue parfaitement claire et transparente, ainsi que libre de

toutes parties solides et de toutes matières grasses. A cet effet, on plonge la gélatine à purifier dans de l'eau froide jusqu'à ce qu'elle se soit gonflée. Puis, on la met dans une capsule posée dans un bain d'eau chauffée à 43°.34 centigrades, — pas au delà — jusqu'à ce qu'elle soit dissoute; l'on y verse alors de l'albumine d'œuf bien battue et l'on agite vivement. Nous avons employé 2 onces (56gr.70) d'albumine pour 113 ou 151 grammes de gélatine sèche. Cela fait, on prend une baguette ou mieux un petit appareil à faire les œufs à la neige, et l'on convertit le tout en mousse. Pour y arriver facilement, il faut chauffer un peu la solution, afin de la rendre plus limpide, mais en ayant soin de ne pas aller jusqu'à une température de 49 degrés, car autrement l'albumine se coagulerait. Lorsque le tout est converti en mousse, il faut élever rapidement la température de l'eau du bain presque jusqu'au point d'ébullition, et laisser ensuite reposer pendant quelque temps.

A mesure que l'albumine se coagule, elle monte à la surface de la solution, charriant avec elle les impuretés solides et laissant la partie inférieure tout à fait claire. Cela demande un peu de temps, suivant le degré de concentration de la solution; mais la température doit toujours être maintenue jusqu'à ce que la solution soit entièrement claire. On laisse alors refroidir, et on détache la masse, ce qu'il est facile de faire en tenant la capsule dans l'eau pendant quelques secondes et la retournant; on sépare toute la partie qui formait la surface dans la capsule et on la met de côté. L'autre partie peut alors être employée directement pour faire l'émulsion, ou bien on peut la couper en tranches minces, la faire sécher à l'abri de la poussière et la conserver pour un emploi ultérieur. On facilitera beaucoup la dessiccation de ces tranches en les faisant digérer dans de l'alcool concentré, de manière à déplacer la plus grande partie de l'eau avant de commencer à les faire sécher, et l'on diminuera ainsi beaucoup les chances qu'elles auraient d'être souillées par la poussière.

L'objet qu'on se propose en convertissant la majeure partie de la solution en mousse est celui-ci : si l'albumine y était simplement agitée et puis coagulée, elle y resterait en suspension à cause de la densité de la solution; mais lorsque le tout est converti en mousse, les bulles d'air entraînent, en montant à la surface, l'albumine coagulée, et avec elle toutes les impuretés qu'elle a préalablement emprisonnées. Pour donner un exemple de l'efficacité de cette méthode de purification, j'ai fait l'expérience suivante : j'ai mélangé un peu de gélatine avec une solution d'encre de Chine qu'on avait fait passer à travers un filtre de papier, et l'on a traité le tout d'après la manière que nous venons de décrire. Le résultat a été que toute la matière colorante a été enlevée avec l'albumine qui flottait à la surface, semblable à de la suie, et que la portion inférieure de la solution était non-seulement transparente, mais encore parfaitement dépourvue de coloration.

Cette expérience, tout en prouvant l'efficacité du procédé, démontre aussi qu'il est impraticable de purifier avec l'albumine l'émulsion lorsqu'elle est faite, dans le but d'enlever, comme on l'a conseillé, les particules grossières du bromure, parce qu'on enlèverait entièrement celui-ci, comme nous avons enlevé la matière colorante de l'encre de Chine. *Bristish Journal of Photography.*

---

## L'expulsion des abeilles.

Eh bien, oui, les abeilles, ces utiles petites bêtes dont Virgile a dit :

Sic vos non vobis mellificatis, apes,

viennent d'être, dernièrement, l'objet d'une délibération du Conseil d'hygiène séant auprès de M. le Préfet de la Seine, et ce sévère conseil a prononcé leur proscription.

Pourquoi les expulse-t-on ?

Est-ce parce qu'elles vivent en congrégation et qu'elles ont laissé passer le 29 juin sans solliciter du gouvernement leur reconnaissance légale? — Non point,

Est-ce parce que l'empire les avait choisies comme emblème et en couvrait le manteau impérial? — Point encore.

Est-ce donc parce que, ne trouvant pas dans les squares assez de fleurs pour se nourrir et préparer leurs délicieux gâteaux, couleur de soleil, elles allaient butiner dans les raffineries de sucre ? — Oui ! C'est là le crime dont elles sont punies par la proscription.

Lecteur incrédule, tu souris. D'abord, tu doutes que Paris se livre à l'apiculture.

Puis, tu ne crois pas qu'à défaut de fleurs mellifères, l'abeille se contente de sucre ; ou, du moins, tu penses que les petits larcins qu'elle peut commettre dans les raffineries sont si petits, si petits qu'on peut leur appliquer la doctrine des jésuites sur le vol, et que MM. les raffineurs ont eu bien tort de s'être plaints pour si peu et d'avoir provoqué l'expulsion de ces gentilles petites ouvrières.

Eh bien, écoute ou plutôt lis le rapport de M. Delpech, commissaire enquêteur de la Commission d'hygiène.

Il existe à Paris, notamment dans les treizième, dix-neuvième et vingtième arrondissements, des dépôts de ruches d'abeilles qui, sans grande importance à l'origine, ont fini par prendre une extension considérable. Certains dépôts ne comptent pas moins de cent vingt à cent cinquante ruches ; or, une ruche en pleine activité contient jusqu'à quarante mille ouvrières, ce qui, pour chaque dépôt, ne donne pas moins de plusieurs millions d'abeilles.

D'habitude, les ruches se trouvent à proximité des jardins, des parterres, des prairies où les mouches trouvent à butiner à leur aise. MM. Dumas et Milne Edwards ont démontré dès longtemps qu'il n'est pas nécessaire, comme on le croit généralement, que les abeilles, pour prospérer, soient nourries du suc des fleurs. Elles peuvent le remplacer par le sucre ordinaire, non-seulement comme nourriture, mais encore dans la construction de leurs gâteaux.

Des apiculteurs ont songé à exploiter cette vertu des abeilles et ils ont fondé des dépôts de ruches aux alentours des grands établissements de raffinerie et de tous autres produits alimentaires sucrés. C'est au détriment de ces établissements que leurs ruchers se garnissent de beaux et bons rayons de miel, qu'ils savent récolter à temps et échanger contre monnaie trébuchante et ayant cours.

« C'est par milliers que les abeilles pénétrent dans les usines à sucre ; les ateliers de raffinerie sont envahis, l'été, par de telles quantités d'abeilles qu'on les ramasse à la pelle; des terrines de sirop sont entièrement absorbées en un court espace de temps. Chez M. Say, par exemple, dans le treizième arrondissement, on n'évalue pas à moins de 25,000 francs le préjudice causé par les abeilles, malgré les piéges ou cages à mouches placées aux fenêtres et dans lesquelles on en recueille environ un décalitre par jour. »

On comprend que les raffineurs se soient plaints et que le Conseil d'hygiène ait décidé l'expulsion des mouches à miel.

Souhaitons que la destruction des abeilles parisiennes n'ait pas pour effet de faire augmenter le prix du miel chez Messieurs les épiciers.

Le miel est un aliment très-sain, que les apiculteurs récoltent en Europe sans trop de peine ; mais, dans les pays sauvages, où les abeilles ne sont point encore domestiques, les habitants, qui sont très-friands de ce miel, ont à lutter de ruse avec les abeilles, qui cachent leur demeure avec le plus grand soin. Les romans indiens que nous avons tous lus, plus ou moins, dans notre enfance, nous racontent comment Bas-de-Cuir procède quand il désire manger du miel. Il prend une abeille, lui attache à la patte un léger duvet d'oiseau blanc, la lâche et la suit dans la forêt d'autant plus facilement que le point blanc lui sert comme de fanal. Je n'ose donner un démenti à Gustave Aymard ou à Mayne-Raid, mais je crois cependant que ce procédé n'est point assez ingénieux pour Bas-de-Cuir, qui a tant de ficelles dans son sac. Il n'est même pas pratique.

Il me paraît difficile que Bas-de-Cuir puisse manipuler même un instant l'abeille dans ses doigts calleux de chasseur bûcheron, sans la meurtrir au point de la rendre incapable de voler, même lentement, surtout si elle est chargée d'un duvet qui ne pèse guère, mais qui déplace un certain cube d'air.

Voici comment j'ai vu chasser au miel les sauvages et les hommes des bois de l'Amérique du Nord :

Lorsqu'ils aperçoivent au bord d'une forêt un certain nombre d'abeilles butinant sur les fleurs, ils en prennent plusieurs qu'ils enferment dans un objet creux rempli de miel. Lorsqu'ils jugent qu'elles ont fait leur provision, ils donnent la liberté à l'une d'entre elles, qui ne manque jamais alors de voler directement vers l'arbre qui renferme le trésor convoité. Elle rentre à la ruche parce qu'elle est chargée de butin, et elle a mesuré elle-même sa charge de façon à se rendre lentement peut-être, mais sûrement au logis ; le chasseur peut donc la suivre sans trop de peine. Si cependant il la perd de vue, il se rend aussitôt à l'endroit où il a cessé de l'apercevoir ; il ouvre de nouveau la boîte à une des abeilles et continue sa tactique jusqu'au moment où une abeille rendue à la liberté prend une direction exactement opposée à celle qu'ont suivie les précédentes. Le chasseur reconnaît alors qu'il a dépassé le but, mais qu'il doit en être très-rapproché, et une dernière expérience lui fait enfin découvrir le nid si ingénieusement cherché.

Qu'on me pardonne cette petite digression qui peut être utile à ceux qui, comme Robinson, seront abandonnés dans une île déserte.

Pour terminer cette causerie sur les abeilles, j'indiquerai un remède souverain contre les douleurs occasionnées par leur piqûre. C'est ce que l'on appelle un remède de bonne femme ; j'en garantis cependant les effets bienfaisants. Si vous êtes piqué par une abeille, retirez immédiatement le dard, s'il est resté dans la plaie, et frottez la blessure avec un poireau fraîchement coupé ; vous éviterez ainsi l'enflure, ainsi que toute douleur.

A. Thibaudeau.

---

## Spence's métal. — Nouveau composé métallique.

Dans la séance de la *Society of arts* de Londres du 11 février 1880, M. le docteur Granville Cob présentait un nouveau composé métallique préparé par M. J. Berger Spence.

Les intéressantes propriétés de ce composé, livré au commerce par son inventeur sous le nom de Spence's métal, et les importantes applications industrielles et artistiques qui en sont faites le feront bientôt classer parmi les métaux et composés métalliques les plus estimés.

Nous extrayons ce qui suit du procès-verbal de la séance de la *Society of arts :*

Depuis une année, M. J. Berger Spence avait observé que les sulfures métalliques se dissolvent facilement dans le soufre fondu, en donnant, par refroidissement, une masse homogène qui semble très-tenace.

Le Spence's métal appartient à ce genre de composés. Le sulfure employé est un minerai des pyrites de fer renfermant des sulfures de plomb et de zinc.

Le Spence's métal est d'un gris sombre ; il peut recevoir un très-beau poli ; sa cassure n'est pas conchoïdale, mais ressemble à celle de la fonte ; sa densité, prise sur diverses portions, varie de 3.3743 à 3.7036.

Chauffé, il se ramollit un peu avant son point de fusion ; il fond à 160° centigrades (320° Fahrenheit) ; de 160 à 176 degrés, il est très-fluide ; au-dessus de cette température, il devient pâteux. Si on continue à chauffer, il perd du soufre ; en refroidissant, il repasse par les mêmes états : pâteux au-dessus de 176 degrés, fluide de 176 à 160 degrés, puis se solidifie en se dilatant un peu.

Il est très-mauvais conducteur de la chaleur.

Réduit en poudre fine, il est légèrement attaqué à froid par les acides chlorhydrique et azotique concentrés ; en morceaux, il est peu ou point attaqué.

L'eau régale à la température ordinaire ne l'attaque que très-superficiellement : une médaille de Spence's métal plongée pendant un mois dans ce dissolvant n'était que légèrement corrodée.

L'acide sulfurique est sans action sur lui à la température ordinaire.

Il se conserve sans altération dans l'air sec et humide : une surface polie du métal n'a

été aucunement affectée par une exposition de six mois aux agents atmosphériques (climat de Londres en hiver) (1).

C'est par hasard que M. Spence fut conduit à appliquer son procédé aux travaux artistiques. Dans le but d'avoir une surface parfaitement unie, il coulait un jour du métal sur une plaque de verre; mais avant, par mégarde, il avait touché le verre avec le doigt; les pores de la peau avaient laissé leur empreinte sur la plaque de verre. En enlevant le métal refroidi, les marques furent trouvées parfaitement reproduites.

M. Spence fut ainsi conduit à essayer de couler le métal dans des moules. Les résultats obtenus furent très-satisfaisants : gravures, médaillons, bustes sont reproduits avec une fidélité remarquable; les moindres détails, les traits les plus fins sont parfaitement rendus.

Bien que, jusqu'à présent, aucune reproduction de travaux artistiques de grande valeur n'ait été faite, assez de preuves permettent de supposer que, sous peu, les œuvres d'art anciennes et modernes seront usuellement reproduites.

Diverses couleurs, telles que la patine verte du bronze antique, le reflet bleu sombre de l'acier, l'apparence de l'or et de l'argent ont déjà été obtenues.

Le Spence's métal peut être coulé dans presque tous les moules ordinairement employés. M. Spence a successivement employé avec succès des moules métalliques, des moules en plâtre et des moules en gélatine. L'emploi de ces derniers, qui, sans doute, n'avait jamais été fait pour des composés métalliques, donne de très-bons résultats. Le Spence's métal est si peu conducteur de la chaleur qu'il se refroidit assez rapidement pour prendre la fidèle empreinte du moule avant que la forme n'en soit détruite.

Les moules en gélatine sont très-avantageux, en ce sens qu'ils peuvent être de grande dimension. On obtient ainsi de grandes pièces, sans joints, qui n'ont pas à être retouchées. (Les moules en plâtre sont limités comme surface.)

Le point de fusion, relativement très-bas, du Spence's métal le rend d'un maniement facile.

Son inaltérabilité par les agents atmosphériques lui donne une grande valeur pour la décoration et l'ornementation des places et monuments.

Le prix du Spence's métal n'est presque, à volume égal, que le quart de celui du plomb. Le plomb, pendant les dix dernières années, a coûté environ 18 liv. sterl. (450 francs) la tonne; le Spence's métal ne coûte que 15 liv. sterl. (375 francs). Une tonne de spencés métal occupe trois fois plus de volume qu'une tonne de plomb.

Le Spence's métal est non moins intéressant au point de vue industriel qu'au point de vue artistique. La propriété qu'il possède de se dilater en se solidifiant le rend éminemment propre au jointage des conduites à gaz et à eau. Des essais pratiques furent faits à la *South Metropolitan Gas-Works* sous la direction de M. Livesey.

Dans un premier essai, deux tuyaux furent joints avec le Spence's métal; éprouvée sous pression, la soudure fut trouvée parfaite. L'opération avait été faite beaucoup plus rapidement qu'une semblable au plomb.

D'autres essais furent faits, toujours avec le même résultat.

Une expérience fut faite pour savoir de quelle manière se comporterait le Spence's métal dans un affaissement de terrain :

Quatre tuyaux de 9 pieds de long et de 6 pouces de diamètre furent réunis avec le Spence's métal; les joints terminés, les supports du centre furent enlevés et on laissa les 36 pieds de tuyaux suspendus par les deux extrémités. La flexion au centre fut de 7 pouces, sans qu'il y ait eu la moindre apparence de fuite à l'essai sous pression.

Le remplacement du plomb par le Spence's métal présente de grands avantages comme

---

(1) Les propriétés du Spence's métal ont été reconnues et déterminées par MM. le docteur Hodgkinson professeur de chimie à l'École des sciences de South Kensington; Wood, secrétaire de la Société des arts; Livesey, ingénieur en chef de la *South Metropolitan Gas-Works*.

rapidité et facilité d'exécution. Le plomb, se contractant par le froid, laisse des fissures que l'ouvrier doit chercher et boucher, ce qui occasionne de grandes pertes de temps.

Enfin, les essais furent si satisfaisants que la *South Metropolitan Company* a adopté le Spence's métal et l'emploie exclusivement pour le jointage des conduites à gaz.

Le Spence's métal présente les mêmes avantages pour le jointage des tuyaux d'eau que pour les conduites à gaz.

Le Spence's métal peut encore recevoir diverses applications :

Pour recouvrir les tuyaux d'eau exposés au gel, pour la manipulation des acides dans les fabriques de produits chimiques, pour sceller le fer dans la pierre, pour cacheter hermétiquement les bouteilles, pour conserver les fruits, pour envelopper les petits paquets destinés à l'exportation, etc., etc.

---

### La chaleur en Amérique.

Les effets de la chaleur sont terribles à New-York.

La Commission sanitaire de New-York a reçu notification de cent quatre-vingt-six décès pendant les vingt-quatre heures expirées lundi à midi, et de soixante-quinze de plus pendant les six heures suivantes, de midi à six heures. Plus de cent de ces décès ont été causés par le choléra *infantum*, et vingt et un par l'insolation.

La Commission a fait distribuer dans la ville la circulaire suivante :

« L'insolation est causée par l'excessive chaleur, spécialement quand le temps est lourd. Elle se produit plutôt les deuxième, troisième ou quatrième jours d'une période chaude que le premier. On y est prédisposé par le manque de sommeil, les tracas, l'excitation, le défaut d'air dans les chambres à coucher, la débilité et l'abus des stimulants. Elle attaque de préférence ceux qui travaillent au soleil, principalement de onze heures du matin à quatre heures de l'après-midi. Les jours chauds, portez des vêtements légers; tenez vos chambres à coucher aussi fraîches que possible; évitez les insomnies et toute fatigue inutile.

« Si vous travaillez à l'intérieur et dans un endroit chauffé artificiellement, lavoirs, etc., ayez soin que la chambre ait une bonne ventilation. Si vous travaillez au soleil, portez un chapeau léger, non noir (le noir absorbant la chaleur), et mettez en dedans du chapeau un linge mouillé ou une large feuille verte ; ôtez fréquemment le chapeau pour vous assurer que le linge est mouillé. N'arrêtez pas la transpiration et buvez assez d'eau pour l'entretenir, car la transpiration empêche le corps de se surchauffer.

« Si vous éprouvez un sentiment de fatigue, de vertige, mal de tête ou lassitude, couchez-vous immédiatement dans un endroit à l'ombre et frais; mettez des linges froids sur la tête et le cou et versez-y de l'eau fraîche. Si quelqu'un est accablé par la chaleur, envoyez chercher le médecin le plus proche et, en attendant son arrivée, donnez au patient, s'il peut avaler, des boissons froides d'eau, thé noir ou café. Si la peau est chaude et sèche, versez de l'eau froide sur le corps et placez sur la tête de la glace pilée enveloppée dans un linge. »

---

## PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

### Préparation d'oxyde de zinc.

On mélange 12 parties de sulfate de zinc avec 1 partie de charbon de bois et on chauffe jusqu'au rouge sombre, dans une cornue de grès ou de fonte ou dans un four à moufles. Il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de carbone, et il reste de l'oxyde de zinc. On l'affranchit par le lavage des portions de sulfate non décomposées et on le sèche. On peut alors l'employer directement comme blanc de zinc.

Si l'on prépare l'oxyde dans le but d'obtenir du zinc métallique, on peut se servir de la solution brute de sulfate de zinc, qui résulte du lessivage des minerais de zinc grillés. A 10 parties de ce sulfate on ajoute 1 partie de charbon, ou bien on mêle 5 parties de blende à 12 parties de sulfate. Dans ce cas, on obtient encore de l'oxyde de zinc, et il se développe de l'acide sulfureux que l'on peut utiliser. Ce procédé est employé par M. Parnell, à Swansea. (*Brevet allemand, 8182.*)

---

### Désinfectants solides et liquides dégageant de l'acide sulfureux.

On produit une poudre désinfectante en mélangeant un sulfite, un bisulfite ou hyposulfite avec un sulfate de fer, de manganèse ou d'aluminium; au lieu de sulfate, on peut aussi prendre un chlorhydrate, un nitrate ou un acétate des mêmes bases. Cette poudre, exposée à l'air, dégage de l'acide sulfureux.

Pour préparer le désinfectant sous forme liquide, on fait une solution d'un sel de fer, de zinc, de manganèse ou de cuivre et on y dirige un courant d'acide sulfureux jusqu'à saturation. L'eau peut être remplacée par la glycérine, l'esprit-de-vin, le vinaigre de bois, l'alcool méthylique. (*Brevet allemand, 8545.*)

---

### Préparation de la magnésie au moyen du chlorure de magnésium.

On utilise, dans ce but, les solutions de chlorure de magnésium. On ajoute d'abord un peu de lait de chaux afin de précipiter le fer; puis on traite par le chlorure de calcium, pour décomposer le sulfate de magnésie. A la solution de chlorure de magnésium ainsi obtenue, on peut ajouter du lait de chaux, et il se formerait de la magnésie. — A. Rumpler. (*Brevet allemand, 8777.*)

---

### Irisation des bronzes d'aniline.

Les plantes artificielles ou autres objets semblables reçoivent d'abord une couche d'enduit formé par une solution alcoolique de 300 grammes de fuchsine et 200 grammes de laque en écailles. Puis on les place dans une caisse, au fond de laquelle se trouve un lit de chlorure de chaux. Suivant le changement de nuance que l'on veut obtenir, on laisse les objets séjourner plus ou moins longtemps dans l'atmosphère de chlore. (*Brevet allemand, 1879, n° 7948.*)

---

### Un succédané de l'indigo.

A Bâle, la maison Geigy vend, sous cette dénomination, une matière qui teint sans mordant le coton, etc., en gris d'ardoise. L'eau employée pour teindre avec cette matière doit être exempte de chaux et additionnée préalablement d'une quantité convenable d'acide sulfurique. Le chromate de potasse acide produit une nuance rougeâtre de cette couleur.

### Pâte pour allumettes sans phosphore.

---

La masse, dont la composition suit, s'enflamme sur toute surface un peu rugueuse. Elle s'applique sur les allumettes de la manière ordinaire. Le procédé pour la préparer a été breveté en Allemagne en avril 1880.

| | |
|---|---|
| Peroxyde de plomb | 36 |
| Chlorate de potasse | 15 |
| Peroxyde de manganèse | 9 |
| Fleur de soufre | 8 |
| Terre d'infusoires | 6 |
| Sable fin ou poudre de verre | 6 |
| Phosphore amorphe | 6 |
| Colle | 8 |

Toutes ces matières sont réduites en une poudre très-fine et mélangées intimement dans un batteur.

---

### Le bromure d'éthyle employé comme anesthésique.

Robin a, le premier, fait connaître les bons effets du bromure d'éthyle. Aujourd'hui plusieurs médecins anglais en recommandent l'usage. D'après le docteur Lewis, on obtient avec ce liquide des effets au bout de deux ou trois minutes. Le réveil est prompt et exempt de sensations désagréables. Par son action sur la respiration, le bromure d'éthyle se rapproche plutôt de l'éther que du chloroforme. Il a sur celui-ci l'avantage d'être complétement éliminé par les poumons. (*Drugg. Circ., 1880.*)

---

### Sur la putréfaction.

Le journal de Dingler résume ainsi les résultats des plus récentes recherches sur la putréfaction.

En examinant les corpuscules organiques qui flottent dans l'air, Miquet a toujours rencontré parmi eux des bactéries, parfois aussi des rhizopodes, rarement des œufs d'infusoires. Leur nombre était surtout considérable par un temps chaud et humide. Dernièrement, le même chimiste a découvert un nouveau ferment figuré, appartenant à la classe des bactéries, qui dégage de l'hydrogène sulfuré de toutes les substances organiques renfermant du soufre, sans excepter même le caoutchouc. En combinaison avec l'urée, il produit du sulfure d'ammonium, ce qui peut expliquer la présence de ce sulfure dans les lieux d'aisances.

Il résulte des expériences de Downes et Blunt que la lumière entrave considérablement le développement des bactéries de putréfaction. L'action de la lumière est moins rapide sur les champignons inférieurs. Par la lumière, on peut empêcher complétement la putréfaction.

D'après Boutroux, le ferment lactique est formé de cellules ovales d'environ $0^{mm}.005$ de longueur, qui, à l'œil nu, se présentent sous la forme d'une pellicule mince, étendue à la surface du liquide. Pour se développer, ce ferment a besoin d'oxygène libre.

Pasteur et Joubert ont montré que la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque est opérée par un ferment soluble, mais qui est produit par les organismes microscopiques connus. Miquel a, dans le cours de ses recherches, trouvé ce ferment d'urée dans l'air et la rosée, au voisinage des latrines et des fabriques qui produisent du carbonate d'ammoniaque.

Dans une série de travaux sur ce sujet, Nencki a fait voir que, dans la putréfaction des matières protéiques, les produits d'hydratation, tels que les peptones, la leucine, l'acide amidovalérianique, la tyrosine, le glycocolle apparaissent les premiers ; ensuite viennent l'acide carbonique, l'ammoniaque, des acides gras volatils et les gaz de réduction : hydrogène, acide sulfurique, gaz des marais, puis les combinaisons aromatiques, caractéristiques de la putréfaction, scatol, crésol, indol et phénol.

Au moment où le phénol se forme, la tyrosine disparaît, fait que Nencki explique en attribuant aux organismes de la putréfaction la propriété de diviser l'eau en H et OH. Il démontre, en outre, que les champignons réducteurs peuvent vivre aussi en l'absence d'oxygène et que, par conséquent, la putréfaction n'est pas liée à la présence de l'air atmosphérique. Seulement ces produits de putréfaction (indol, crésol, phénol) sont des poisons pour les bactéries; d'après les plus récentes expériences de Wernich, cela est encore plus vrai du scatol, de sorte que, de même que chez les organismes supérieurs, leurs propres produits de désassimilation sont des poisons pour les bactéries. Si généralement à l'abri de l'air il n'y a pas de putréfaction notable, c'est que ces produits volatils ne peuvent pas se dégager.

Lorsque le sucre est transformé, par la levure, en alcool et acide carbonique, le moment où cette transformation est complète marque le terme de la fermentation alcoolique; il en

est de même pour la putréfaction. Pour l'un comme pour l'autre phénomène, la présence de l'oxygène est indifférente. De même que l'alcool formé du sucre ne peut être oxydé que par les champignons végétant à l'air pour se changer en acide acétique et finalement en acide carbonique et eau, de même les acides gras formés par putréfaction ainsi que certains acides amidés sont brûlés par le contact de l'air et réduits en acide carbonique, eau et ammoniaque.

Comme un exemple de putréfaction sans oxygène, on peut citer la décomposition dans l'intestin de l'homme.

Les mêmes expériences ont constaté l'existence de bactéries qui résistent à la chaleur de l'ébullition.

C. Kaufmann a montré que la putréfaction du sang a lieu aussi bien à la température ordinaire qu'à 40 degrés, mais qu'à cette dernière température elle est plus rapide. Dans le début, elle est opérée presque uniquement par le *bacillus subtilis*, mais, plus tard, on y trouve aussi le coccus.

D'après les expériences de Brieger, les acides gras volatils des excréments humains consistent en acide acétique, acide isobutyrique normal, acides valérianique et capronique. On n'y a pas trouvé d'acides gras supérieurs. Ces acides gras sont donc les mêmes que ceux que Nencki a obtenus dans la putréfaction de diverses matières albuminoïdes. Les matières fécales renfermaient, en outre, constamment du phénol, de l'indol et du scatol; la composition de ce dernier paraît répondre à la formule $C^{10}H^{11}Az$. Dans des selles de typhus et de diarrhée, on n'a pas trouvé de scatol.

---

### Procédé pour fixer le verre ou l'émail sur métal.

Ce procédé repose sur l'emploi d'un courant électrique. Les pièces métalliques ou de verre que l'on veut fixer sont placées les unes à côté des autres sur une plaque métallique percée de trous et plongées ainsi dans une solution métallique (de cuivre, zinc, or, etc.) à travers laquelle on fait passer un courant galvanique. Le courant précipite le métal qui est en dissolution. Le métal se dépose entre les pièces et les trous de la plaque et les y scelle d'une manière fort durable. En procédant ainsi, on prévient le bris si fréquent du verre; on fait, en outre, une grande économie de travail et de temps. (*Metallarb. 6, 101.*)

---

### Nouvelle préparation de stuc.

La méthode ordinaire consiste à faire réagir une solution d'alun à 10 pour 100 sur du plâtre. M. Landrin a perfectionné le procédé en traitant directement le gypse par l'acide sulfurique à 10 pour 100.

Il a démontré, en effet, que l'alun n'agit pas par lui-même sur le sulfate de chaux, mais par l'acide sulfurique qu'il renferme. Cet acide forme du sulfate de chaux avec le carbonate calcaire contenu dans le gypse. On obtient ainsi un gypse *pur* qui n'a besoin d'être grillé qu'une seule fois pour fournir un stuc parfaitement blanc et durcissant lentement.

---

### Essai rapide de l'huile d'olive.

On recommande le procédé suivant de M. J. Merz, quand il s'agit seulement de savoir si l'huile a été falsifiée, sans qu'on veuille rechercher avec quelle substance.

On prend 5 centimètres cubes d'huile à essayer et autant d'une huile d'olive pure et on chauffe rapidement dans deux capsules à réaction, jusqu'à 250° centigrades. Dans les capsules plonge un thermomètre sensible. L'huile d'olive pure deviendra toujours un peu pâle, tandis que la plupart des autres huiles prennent une couleur plus foncée.

De plus, l'huile d'olive possède une odeur de fraises très-agréable, tandis que les autres huiles grasses, comme celles de navette, de graines de coton, de noisettes, répandent, lorsqu'on les chauffe, une odeur repoussante. (*Neue Seifensider Zeitung.*)

---

## Promotions et nominations dans la Légion d'honneur.

### Commandeurs.

Barral (J.-A.), secrétaire perpétuel de la Société nationale d'agriculture de France. — Travaux et services exceptionnels.
Cahours, professeur à l'École polytechnique.
Guérin (Dr Alph.), membre de l'Académie de médecine, chirurgien des hôpitaux.
Sée (Dr Germain), professeur à la Faculté de médecine, etc.

### Officiers.

Briot (Charles), professeur à la Faculté des sciences de Paris.
Chauveau (J.-B.-A.), directeur de l'École vétérinaire de Lyon.
Cosson (Dr), membre de l'Institut, botaniste.
Dubrunfaut (A.-P.), chimiste. — Services exceptionnels dans les sciences et dans l'industrie agricole et sucrière.
Regnault, professeur à la Faculté de médecine de Paris.
Yvon-Villarceau, astronome, membre de l'Institut.

### Chevaliers.

Ball, professeur à la Faculté de médecine de Paris.
Bourgoin (Dr Edm.-Alfred), professeur à l'École de pharmacie de Paris.
Brown-Sequard, professeur au Collége de France.
Contejean, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers.
Dubost, professeur à l'École nationale de Grignon.
Duchemin (Émile), ingénieur de la marine, inventeur de la boussole circulaire. — Services exceptionnels rendus à la navigation.
Gaillot, astronome à l'Observatoire de Paris.
Grimaux (Édouard), professeur à l'Institut national agronomique de Paris et professeur agrégé à la Faculté de médecine.
Gripon, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers.
Hamy, aide-naturaliste au Muséum d'histoire naturelle.
Morel, professeur à la Faculté de médecine de Paris.
Pouchet (Georges), professeur au Muséum d'histoire naturelle.
Saint-Pierre, chimiste, directeur de l'École nationale d'agriculture de Montpellier.
Seynes (Dr Jules), ancien agrégé à la Faculté de médecine de Paris.
Terquem, professeur à la Faculté des sciences de Lille.
Vaillant, professeur au Muséum d'histoire naturelle.

---

## Récompenses décernées par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

La Société d'encouragement a distribué dans sa séance du 9 juillet, sous la présidence de M. Dumas :

1 grand prix de 12,000 francs.
1 grande médaille des beaux-arts d'une valeur de 500 francs.
Le prix Elphége-Baude, de 500 francs.
1 prix de 1,000 francs.
Des encouragements à des prix non distribués intégralement,
13 médailles d'or.
9 — d'argent.
10 — de bronze.
35 — d'encouragement à des contre-maîtres et ouvriers.

On voit que la Société d'encouragement fait bien les choses, et qu'elle dispose largement des rentes qu'elle possède.

Nous ne citerons que ceux de ces prix qui ont un rapport direct aux arts chimiques.

Grand prix fondé par le marquis d'Argenteuil.

Ce prix, de la valeur de 12,000 francs, pour être décerné tous les six ans, est donné, en 1880, à M. Poitevin, pour les progrès qu'il a faits dans l'industrie de la photographie.

Prix de 1,000 francs, pour l'utilisation des résidus de fabrique non encore employés. Ce prix est décerné, en 1880, à M. Camille Vincent, professeur de chimie à l'École centrale des arts et manufactures.

Encouragement de 1,500 francs à M. Petit, pour clichés typographiques.

Encouragement de 1,000 francs à M. Martin (Jean-Abel), pour un procédé propre à rendre les tissus ininflammables.

*Médailles d'or.*

MM. Jourdain. — Pour services rendus par l'association des propriétaires de machines à vapeur.
Laurent. — Pour ses appareils de physique (saccharimètre).
Monot. — Pour ses cristaux colorés.
Morane aîné (Paul). — Pour machines à couler les bougies.
Rosenstiehl. — Application des couleurs complémentaires.
Turpin. — Couleurs non vénéneuses.

*Médailles de platine.*

MM. Chardon (Alfred). — Pour émulsion sèche photographique.
Orsat. — Analyse des gaz.
Reynier. — Lampe électrique.

*Médailles d'argent.*

MM. Coquillon. — Pour son grisoumètre.
Houdart. — Pour analyse des vins.
Jacquemart. — Réactif de l'alcool.
Lecourt. — Conserves de légumes.
Pellet. — Papier au cyanofer.
Pinchon. — Essai des huiles.
Quequet. — Extinction des feux de cheminée.

*Médaille de bronze.*

M. Rouaix. — Essai des huiles volatiles.

---

**Association française pour l'avancement des sciences.**

L'Association française tiendra à Reims, du 12 au 19 août 1880, sa neuvième session, sous la présidence de M. Krantz, sénateur, commissaire général de l'Exposition de 1878. Cette session, en vue de laquelle les Compagnies de chemins de fer ont bien voulu accorder une réduction de moitié sur le prix des places, promet d'être fort belle. Outre les nombreuses communications qui seront faites, le programme comprend également des visites aux établissements scientifiques et industriels de la ville et de la région, ainsi que des excursions qui permettent de voir Châlons et le camp d'Attila, Épernay et le château de Baye, Sainte-Ménéhould et l'Argonne, Saint-Gobain, etc., sans compter une excursion finale qui aurait pour but la vallée de la Meuse et les grottes de Han, en Belgique.

Pour tous les renseignements, s'adresser, à Paris, au secrétariat de l'Association, 76, rue de Rennes, et à Reims, à M. le docteur Langlet, secrétaire du comité local.

---

# PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Vient de paraître : — F. Pisani. **Traité pratique d'analyse chimique, qualitative et quantitative, à l'usage des laboratoires de chimie.** — 1 vol. in-12. — 3 fr. 50.

## LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

### Troisième liste.

BIVER (Alfred), directeur des glaceries de Saint-Gobain, Chauny, etc., à Saint-Gobain.
BUNGENER (HENRI), chimiste de la brasserie Ehrhardt.
DELAY, chimiste.
HULOT, de la Monnaie.
HULOT, neveu.
KREISS (ADOLPHE), chimiste de la brasserie Ehrhardt.
LACHAMBRE, ancien pharmacien.
PERSOZ (JULES), directeur de la condition des soies.
SCHÆUFFELE, ancien pharmacien.
SCHIFFMANN, ex-directeur du Valle-Menier, à Nicaragua.
SPRING (W.), professeur à l'Université, à Liége.
SUDRE, à la Monnaie.
VALENCIENNES, chimiste.

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

9651 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

---

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

---

465e Livraison. SEPTEMBRE Année 1880


---

## SOMMAIRE

# BREVETS D'INVENTION PRIS EN FRANCE EN 1879

(Voir les listes précédentes du *Moniteur scientifique*, dans les numéros d'octobre 1875, novembre 1876, novembre 1877, septembre 1878, octobre 1879.)

### Représentants des brevetés

DONT L'ADRESSE N'EST PAS INDIQUÉE A LA SUITE DE LEUR NOM

Albert, rue des Templiers, 25, à Marseille.
Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, à Paris.
Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, à Paris.
Autier, rue du Bac, 40, à Paris.
Bachelu, rue de l'Hôtel-de-Ville, 40, à Lyon.
Bardin, rue Mazagran, 5, à Paris.
Barrault, boulevard Saint-Martin, 17, à Paris.
Baüer et Comp., boulevard Poissonnière, 22, à Paris.
Bender, rue Blanche, 8, à Paris.
Berton, rue Croix-des-Petits-Champs, 25, à Paris.
Blétry frères, rue des Filles-du-Calvaire, 6, à Paris.
Blondeau, avenue de la République, 10, à Paris.
Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 18, à Paris.
Brandon, rue Laffitte, 1, à Paris.
Bretton, cours Vitton, 20, à Lyon.
Brocard, rue Ferrandière, 44, à Lyon.
Buss, avenue Suffren, 40, à Paris.
Cahen (Albert), boulevard Saint-Denis, 1, à Paris.
Casalonga, rue des Halles, 15, à Paris.
Chaumonot, rue Lafayette, 188, à Paris.
Clair frères, rue de Lyon, 130, à Saint-Étienne.
Croizier, boulevard Magenta, 16, à Paris.
D'Aubreville, rue de Trévise, 22, à Paris.
Decamp, rue Truffaut. 60, à Paris.
Desnos, boulevard Magenta, 11, à Paris.
Dreyfous, rue de Bondy, 32, à Paris.
Dubreuil, rue du Chemin-de-Fer, 35, à Roubaix.
Dufréné, rue de la Fidélité, 10, à Paris.
Dumas, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.
Faugé, rue Malher, 20, à Paris.
Fredureau, rue Lafayette, 18, à Paris.
Girard et Comp., boulevard Magenta, 84, à Paris.
Gudmann, boulevard du Temple, 12, à Paris.
Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 34, à Paris.
Haass, rue Blanche, 8, à Paris.
Hebré, boulevard Sébastopol, 82, à Paris.
Hutchings, rue Caumartin, 54, à Paris.
Leblanc et Pagès, rue Sainte-Apolline, 2, à Paris.
Mathieu, boulevard Voltaire, 71, à Paris.
Mennons jeune, rue Basse-du-Rempart, 52, à Paris.
Meresse, rue Châteaudun, 5, à Paris.
Meslin-Boffard, rue Vivienne, 26, à Paris.
Rombi, rue des Écoles, 33, à Paris.
Sautter, rue de l'Oratoire-Saint-Honoré, 6, à Paris.
Sée, à Lille (Nord).
Tavernier, rue Richelieu, 15, à Paris.
Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, à Paris.
Weill (Frédéric), rue des Petites-Écuries, 13, à Paris.

### A

Acide carbonique. Procédé d'obtention de ce gaz et application à la fabrication de l'eau gazeuse et du pain. Poupon, représenté par Casalonga. B. 130347, du 26 avril.

Acide carbonique (Utilisation de l') obtenu dans le grillage des minerais de fer spathique pour la fabrication de la soude par l'ammoniaque. Hennebutte, représenté par Armengaud jeune. B. 133995, du 5 décembre.

Acides chlorophtaliques. Leur emploi à la fabrication des phtaléines et des phtalines, etc., correspondant à ces acides et des matières colorantes qui en dérivent. Castheiaz et Depoully, à Paris, rue Levert, 15. B. 128421, du 11 janvier.

Acide cyanhydrique et ses dérivés : cyanure de potassium, prussiates de potasse jaune et rouge, bleu de Prusse, etc. Méthode de fabrication par la triméthylamine. Société anonyme de Croix, représentée par Biencourt, à Croix (Nord). B. 132319, du 22 août.

Acides gras. Nouveau mode de traitement. Delapchier et Gégnon, représentés par Desnos. B. 131034, du 4 juin.

Acide phénique. Fabrication de phénolithes ou mélanges avec des matières inertes de l'acide phénique et de ses congénères. Holtz et Société Max frères, représentés par Armengaud jeune. B. 131042, du 4 juin.

Acide phosphorique. Perfectionnements dans sa préparation. Aubertin, représenté par Desnos. B. 131681, du 10 juillet.

Acide phosphorique et phosphates de chaux. Procédé de production directe de ces corps par la fabrication du verre. Delaroche, représenté par Desnos. B. 133696, du 17 novembre.

Acide sulfureux. Perfectionnements dans sa préparation ou la génération du gaz acide sulfureux. Tuson, représenté par Meslin-Boffard. B. 128379, du 9 janvier.

Acide tartrique. Procédé pour l'épuisement des eaux-mères provenant de sa fabrication. Dietricht, représenté par Dumas. B. 132226, du 12 août.

Acier. Fonte de l'acier sans soufflures, rendu malléable pour pièces de toutes dimensions propres à la mécanique et à l'agriculture. Champenois, à Denain (Nord). B. 128357, du 20 janvier.

Aciers (genre d') inoxydables par dépôt métallique obtenus par voie humide. Moat et Royer, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 128955, du 3 mars.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication. Bolton, représenté par Brandon. B. 129738, du 24 mars.

Acier et métaux aciéreux. Perfectionnements dans la fabrication. Brown, représenté par Brandon. B. 130381, du 29 avril.

Acier. Fabrication d'une fonte d'acier spéciale par le mélange des trois métaux : fonte, acier, nickel, dans

des proportions déterminées. Larocque et Martin, représentés par Larocque, à Paris, rue de Lyon, 9. B. 130945 du 29 mai.

Acier et fer fondu. Procédé pour épurer l'acier et le fer fondu phosphoreux. Krupp, représenté par Bender. B. 130960, du 30 mai.

Acier. Emploi de la noix de corozo ou phytélephas pour sa fabrication. Launay (les sieurs), représentés par Desnos. B. 132356, du 21 août.

Acier. Procédé pour éviter les soufflures. Autier, à Paris, rue du Bac, 40. B. 132883, du 26 septembre.

Acier fondu ou fer fondu. Procédé de fabrication avec les fontes phosphorescentes. Lürmann et Schemmann, représentés par Armengaud jeune. B. 133145, du 13 octobre.

Acier fondu. Perfectionnements dans la fabrication. Société anonyme de Commentry-Fourchambault, représentée par Flachat, Paris, place Vendôme, 16. B. 133748, du 29 novembre.

Affinage des matières d'or et d'argent (Procédé d'). Mascart, représenté par Desnos. B. 128649, du 25 janvier. Addition du 21 avril.

Agates et autres pierres précieuses de même formation géologique. Procédé de blanchiment à l'effet de produire une ou plusieurs couches blanches ou colorées, ainsi que des dessins d'ornementation de couleurs variées sur la surface de ces pierres. Dreher, représenté par Desnos. B. 132290, du 18 août.

Agates. Moyen d'obtenir, au feu de four de porcelaine dure, des couleurs nacrées ayant l'éclat et le brillant des agates naturelles polies. Peyrusson, place Dauphine, 3, à Limoges (Vienne). B. 132801, du 1er septembre.

Agglomérés se substituant aux meules et pierres naturelles et artificielles dans toutes leurs applications. Henry, représenté par Bletry frères. B. 128747, du 29 janvier.

Agglomérés de charbon de terre. Procédé de fabrication au moyen d'une nouvelle matière agglutinante. Hilt, représenté par Barrault. B. 128856, du 3 février.

Air atmosphérique. Appareil servant à régler automatiquement l'humidité de l'air. Rietschel et Henneberg, représentés par Brandon. B. 128849, du 3 février.

Air atmosphérique. Appareil servant à le purifier. Medici, représenté par Desnos. B. 130677, du 15 mai.

Alambic à circulation. Foucault, rue de la Garenne, 29, à Sèvres (Seine-et-Oise). B. 128572, du 14 janvier.

Alcool. Combinaison d'un ensemble de moyens permettant la purification des divers liquides alcooliques. Haeck, élisant domicile chez Ortlieb, à Croix, près Roubaix (Nord). B. 129471, du 25 mars.

Alcool. Méthode pour sa rectification. Berlien, représenté par Gudmann. B. 129704, du 21 mars.

Alcool. Appareil de rectification, condensation et déphlegmation servant à retirer de toute matière brute ou déjà distillée, et par un travail à peu près continu, un alcool parfaitement pur de 96 à 97° Gay Lussac. Falkmann, représenté par Casalonga. B. 132440, du 28 août.

Alcool d'asphodèle. Procédé chimique pour sa rectification par l'épuration préalable du jus de ses bulbes. Badoit, rue de Rome, 9, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 133532, du 5 novembre.

Alimentation. Chocolat mélilotine, méliline ou coumarin. De Montoisin, représenté par Desnos. B. 128744, du 29 janvier.

Alimentation. Chocolat composé d'un goût agréable. Bormann, représenté par Armengaud jeune. B. 131995, du 28 juillet.

Alliages métalliques. Perfectionnements. Parsons, représenté par Blétry frères. B. 128920, du 5 février.

Alliage inoxydable à base d'argent, applicable à la bijouterie, la joaillerie, etc. Kierdorff et Comp. (Société), représentée par Albert Cahen. B. 130240, du 21 avril.

Alliage métallique dit *métal argentin Despiau*. Despiau, représenté par Dumas. B. 130803, du 21 mai.

Alliage métallique et son application aux joints des tuyaux de conduite de gaz ou des liquides. Maniguet et Masson, représentés par Bretton. B. 133262, du 18 octobre.

Allumettes sans phosphore. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Prenant feu sur n'importe quel plan de friction. Wagner, représenté par Albert Cahen. B. 132393, du 23 août.

Allumoir électrique dit : *le Phosphore ou lampe magique Lelandais*, représenté par Chaumonot. B. 128894, du 4 février.

Aluminium. Perfectionnements dans la fabrication de l'aluminium ou d'alliages dont l'aluminium fait partie, et dans les enduits métalliques avec l'aluminium et autres métaux et alliages. Howard, Batel et Pendleton, représentés par Armengaud aîné. B. 130712, du 17 mai.

Alun. Sa fabrication en utilisant les cendres noires pyriteuses, etc. Vivien, représenté par Malin. Thierret (Aisne). B. 128511, du 1er février.

Alun. Procédé de fabrication en petits cristaux dit *alun grenaille*. Nocq fils, chez Chanson, à Paris, rue Poissonnière, n. 44. B. 132743, du 17 septembre.

Alun concentré de magnésie. Nouveau produit. Son application à la fabrication et au collage du papier. Bichon, à Montpellier (Hérault). B. 133127, du 11 octobre.

Alunage des cuirs de Russie. Procédé. Garde, rue Calade, 56, à Avignon (Vaucluse). B. 133022, du 3 octobre.

Amalgamation des minerais (procédé d') Ball, représenté par Dumas. B. 131150, du 10 juin.

Amalgamation (mode d') électrochimique des métaux applicable notamment au traitement des minerais contenant de l'or et de l'argent amalgamables. Designolle, à Paris, rue des Feuillantines, 87. B. 131968, du 26 juillet.

Amendement et engrais insecticide. Addition d'une certaine quantité de goudron minéral ou végétal à la chaux et au plâtre pour être employé dans l'agriculture. Préand, représenté par Brocard. B. 131105, du 7 juin.

Amidons de couleur. Moyen de les fabriquer. Leger, rue Sedaine, 79. B. 128726, du 29 janvier.

Ammoniaque. Sa récupération dans la fabrication du sucre de betteraves. Laine et Farinaux, à Lille (Nord). B. 128241, du 4 janvier.

Ammoniaque. Perfectionnements dans sa fabrication. Muller et Geisenberger, représentés par Barrault. B. 130162, du 16 avril.

Ammoniaque. Perfectionnements dans sa fabrication avec l'azote de l'air, par les mêmes. B. 130252, du 22 avril.

Ammoniaque. Son extraction des substances pulvérulentes. Arnoul, élisant domicile chez le sieur Caillard, boulevard Beaumarchais, 80, à Paris. B. 130379, du 29 avril.

Ammoniaque. Perfectionnements dans l'obtention. Fawsitt, représenté par Brandon. B. anglais 131136, du 9 juin.

Ammoniaque. Emploi du vide dans son extraction industrielle et dans celle de ses sels volatils, etc. Saint-Cyr Radisson, boulevard Oddo, 37, à Marseille. B. 131756, du 17 juillet.

Ammoniaque. Perfectionnements dans les procédés d'extraction. Schloësing, représenté par Sautter. B. 132465.

Ammoniaque et sels ammoniacaux. Appareil servant à leur fabrication. De Lachomette, quai de la Pecherie, 4, à Lyon (Rhône). B. 130325, du 29 avril.

Ammoniaque. Appareil servant à l'extraction des sels ammoniacaux des fumiers de chevaux ou autres et des urines de toute provenance. Nast, à Paris, rue de Douai, 41. B. 132359, du 21 août.

Amorce fulminante à obturation complète, pour cartouches de mines et autres. Ruggieri, représenté par Dumas. B. 132485, du 1er septembre.

Amorces à dynamite. Perfectionnements Braun et Bloem, représentés par Desnos. B. 129100, du 12 février.

Anémomètre de poche. Système perfectionné. Hermann, représenté par Armengaud jeune. B. 133014, du 4 octobre.

Anti-incrustant. Pierrotet et Veuillot, représentés par Armengaud jeune. B. 132104, du 5 août.

Antiseptiques et désinfectants. Tuson, représenté par Meslin-Boffard. B. 130365, du 28 avril.

Appareil d'éclairage dit *répartiteur de la lumière* Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz, représentée par Sainte-Claire Deville, à Paris, avenue de Villiers, n. 85. B. 129088, du 12 février.

Appareils d'éclairage. Perfectionnements. Compagnie parisienne, etc., représentée par Brissac, à Paris, rue Condorcet, n. 6. B. 129157, du 17 février.

Appareils à fabriquer et à enrichir les gaz. Perfectionnements Dowson, représenté par Meslin-Boffard. B. 129486, du 29 mars.

Appareil à gaz. Aube, à Paris, boulevard des Italiens, n° 6. B. 131144, du 10 juin. Addition des 2 août et 4 novembre.

Appareil destiné à faciliter la combustion du gaz d'éclairage Harisson, représenté par Mennons jeune. B. 131146, du 10 juin.

Appareils à gaz. Perfectionnements. Linford, représenté par Meslin-Boffard. B. 133237, du 17 octobre.

Appareils d'éclairage et de chauffage. Perfectionnements. Thomas, représenté par Barrault. B. 134360, du 23 décembre.

Appareil destiné à neutraliser l'électricité dans les parties du corps où elle se trouve en excès, dit *abducteur électrique*. Roussel, représenté par Albert Cahen. B. 129163, du 17 février.

Appareils électriques et autres. Perfectionnements. Van Choate, représenté par Desnos. B. 131020, du 3 juin.

Appareils électriques. Perfectionnements. Chambrier, représenté par Leblanc et Pagès. B. 132086, du 4 août. Addition du 25 octobre.

Appareils électriques et magnétiques ou seulement magnétiques. Pulvermacher, représenté par Dreyfous, B. 132255, du 14 août.

Appareil magnéto-électrique produisant la lumière au moyen d'une force relativement insignifiante. Etève, représenté par Blessing, à Paris, rue du Château-d'Eau, 70. B. 134257, du 22 décembre.

Appareil électrique dit *électrophone*. Maiche, à Ivré-l'Évêque (Sarthe). B. 133462, du 5 novembre. Addition du 22 décembre.

Appareils télégraphiques électriques à imprimer. Perfectionnements. Droste, représenté par Leblanc et Pagès. B. 130631, du 8 mai.

Appareils télégraphiques enregistreurs. Perfectionnements. Boyle, représenté par Bonneville. B. 128636, du 26 janvier.

Appareil télégraphique imprimeur à grande vitesse. Jacquart, représenté par Bletry frères. B. 128651, du 25 janvier.

Appareil télégraphique Hughes, modifié. Sieur, représenté par Armengaud jeune. B. 131609, du 5 juillet.

Appareils électro-télégraphiques autoquinétiques. Perfectionnements. De Béjary O'Lawlor, représenté par Bletry frères. B. anglais 129646, du 17 mars.

Appareils de refroidissement par couches minces, principalement applicable aux corps liquides ou concrets. Petit frères (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 129137, du 15 février.

Appareil réfrigérant avec fermeture automatique de l'alimentation du liquide à rafraichir. Weinig, représenté par Bauër et Comp., B. 129724, du 22 mars.

Appareils producteurs du froid. Perfectionnements. Pinto et Hunt, représentés par Desnos. B. 129754, du 24 mars.

Appareils pour la fabrication de la glace. Perfectionnements Mac-Millan et Enright, représentés par Desnos. B. 129755, du 24 mars.

Appareils à produire le froid et particulièrement à leurs échangeurs de température. Perfectionnements. Mignon et Rouart, boulevard Voltaire, 137, à Paris. B. 130422, du 1er mai. Addition du 23 juin.

Appareils à produire le froid. Perfectionnements. Vallicely, représenté par Rouart, à Paris, boulevard Voltaire, n° 137. B. 131267, du 18 juin.

Appareil et moyens perfectionnés pour refroidir. Knott, représenté par Dufréné. B. 131501, du 30 juin.

Appareil réfrigérateur (genre d') à usages multiples. Leudy (dame veuve), représentée par Desnos. B. 131570, du 3 juillet.

Appareil nouveau de condensation des fluides gazeux à basse température, permettant de produire du froid artificiel et d'obtenir de la glace transparente. Fixary, représenté par Barrault. B. 132375, du 22 août.

Appareil économique de distillation automatique à la vapeur. Viratelle, Sarlat (Dordogne). B. 128500, du 31 janvier.

Appareil à distiller locomobile, chauffé à feu nu. Greffe fils, représentés par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, à Lyon (Rhône). B. 130195, du 23 avril.

Appareil de distillation dans le vide. Desmaroux, représenté par Desnos. B. 130869, du 26 mai.

Appareil à distiller ou à concentrer à air libre ou dans le vide. Colombier, représenté par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, à Lyon (Rhône). B. 134053, du 1er décembre.

Appareil dit *absorbeur*, destiné à produire la condensation des vapeurs ou la dissolution des gaz dans les liquides. Boutmy, à Paris, boulevard Saint-Michel, 85. B. 128317, du 6 janvier.

Appareil de laboratoire pour filtrer les liquides. Dufour, rue des Carmes, 25, à Orléans (Loiret). B. 128507, du 31 janvier.

Appareil à filtrer les liquides. Perrett, représenté par Armengaud jeune. B. 131422, du 25 juin.

Appareils et procédés pour filtrer les dissolutions sucrées et autres liquides. Belcher, représenté par Desnos, B. 131546, du 2 juillet.

Appareils destinés à séparer le stout, le porter ou l'ale, des marcs ou sédiments déposés lors de leur clarification, et à filtrer les matières vaseuses ou solides hors des autres liquides. Farquhar, représenté par Sautter. Brevet anglais, n° 132711, du 13 septembre.

Appareil indicateur des exhalaisons pernicieuses. Koerner, représenté par Albert Cahen, à Paris, boulevard Saint-Denis, 1. B. 128304, du 4 janvier.

Appareil pour produire les effets du kaléïdoscope *Mac-Ilvenna*, représenté par Desnos. B. 128835, du 1er février.

Appareil à séparer les matières solides des liquides dans lesquels elles sont mélangées. Legrand, élisant domicile chez Hurtrel, à la Madeleine-lez-Lille (Nord). B. 129086, du 11 mars.

Appareil dit *osmiphore*, destiné à projeter de l'air parfumé. Muraour et Comp. (Société), à Paris, rue d'Enghien, 25. B. 129089, du 12 février.

Appareil indicateur du niveau d'eau, à flotteur, avec glace en verre froid incassable et sifflet d'alarme, sans magnétisme, sans presse-étoupes, sans cadran, dit *indicateur-glace*. Dupuch, à Paris, rue Claude-Villefaux, 10. B. 129303, du 26 février.

Appareils à eau de seltz. Perfectionnements dans la fabrication. Schmitt et Vachez, représentés par Bletry frères. B. 129874, du 13 mars.

Appareils à soufrer la vigne. Rouvière, rue du Lycée, 6, à Grenoble (Isère). B. 129880, du 13 mars.

Appareil à soufrer la vigne. Chancrin, représenté par Bretton, cours Vitton, 20, à Lyon (Rhône). B. 131429, du 28 juin. Addition du 22 août.

Appareil à répandre le soufre en poudre ou autre substance. Gindroz, représenté par Dufréné. B. 131641, du 8 juillet.

Appareils et procédés pour la fabrication des vins et autres liquides mousseux, des glaces et sorbets chargés d'acide carbonique, etc. Carpène, représenté par Armengaud jeune. B. 129983, du 5 avril.

Appareil et porte-mèche pour la combustion des hydrogènes carbonés, plus volatils que le pétrole raffiné. Kœsewitz, représenté par Casalonga. B. 130188, du 17 avril.

Appareils propres au raffinage du pétrole et de ses produits, ainsi qu'à d'autres usages semblables. Ryder et Thomas, représentés par Desnos. B. 130210, du 18 avril.

Appareil de diffusion continue servant à l'extraction du sucre de la betterave. Charles, représenté par Audiart, chez M. Cailleux, hôtel du Nord, place de la Gare-du-Nord, à Paris. B. 130299, du 24 avril.

Appareils acoustiques. Perfectionnements. Mac-Keown, représenté par Sautter. Brevet anglais, 130360, du 28 avril.

Appareil de désinfection. Sabourdy, représenté par Armengaud aîné. B. 130713, du 17 mai.

Appareil ou instrument propre à saupoudrer rapidement le raisin ou toute espèce de végétaux. Rigoulet, à Montaigu (Jura). B. 132790, du 20 septembre.

Appareil destiné à mettre le feu aux poudres des mines, permettant d'opérer malgré le vent et l'eau, et supprimant les dangers d'explosion de gaz. Lenne (les sieurs), à Nœux-les-Mines, arrondissement de Béthune (Pas-de-Calais). B. 131048, du 9 juin.

Appareil dit le *photocosme*. Latil, rue Sylvabelle, 81, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 131052, du 9 juin.

Appareil de récupération de l'esprit mélangé avec l'air, dit *récupérateur d'esprit*. Naegeli, représenté par Bauer et Comp. B. 131460, du 27 juin.

Appareil dit *le foudroyant*, destiné à la destruction des insectes. De Clercq, à Paris, rue de Compiègne, 4. B. 131749, du 15 juillet.

Appareil destiné à reproduire synchroniquement, à distance, un mouvement quelconque. Société des ateliers Ruhmkorff, représentée par Armengaud jeune. B. 131787, du 17 juillet.

Appareil à diffusion à air libre. Duchamp, à la Capesterre (Guadeloupe). B. 131874, du 22 juillet.

Appareil préparateur, évaporateur et concentrateur, appliqué aux jus saccharins, en particulier, et à beaucoup d'autres liquides industriels. Bonnefin, chez Poujade, à Paris, rue de l'Université, 37. B. 131894, du 23 juillet.

Appareil nouveau dit *siphon ferré*, destiné à produire industriellement l'eau de seltz ferrugineuse. Leblanc et Fleury, représentés par Dufréné. B. 131874, du 22 juillet.

Appareils avertisseurs de la présence de gaz dans l'air. Somzée, élisant domicile chez le sieur Berton, avoué, à Paris, rue Croix-des-Petits-Champs, 25. B. 132173, du 9 août. Addition du 29 décembre.

Appareil destiné à la teinture des étoffes de soie dit *étendeur mobile André-Lyon*. Lyon, à Paris, rue Pasquier, 13. B. 132790, du 20 septembre.

Appareils décarburateurs hydropyrogènes, ignifères. Bara, avenue de Courbevoie, 7, à Asnières (Seine). B. 132917, du 27 septembre.

Appareil surchauffeur de vapeur. Uhler et Simonet, rue Basse-Longchamp, 2, à Neuilly-sur-Seine (Seine). B. 132981, du 2 octobre.

Appareil perfectionné pour chauffer, refroidir et tempérer le grain, le malt et d'autres substances et dispositions nouvelles pour la transmission et la disposition de l'air, du gaz et autres fluides employés dans ces procédés. Wilson, représenté par Barrault, B. 133034, du 7 octobre.

Appareil de fusion rotatif. Dickmann (dame), représentée par Desnos. B. 133048, du 8 octobre.

Appareil (système d') à un seul foyer pour la génération simultanée de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, en vue de la production d'un gaz propre à l'alimentation des moteurs à gaz, au grillage des étoffes, au chauffage des appartements, etc. Dehaynin, représenté par Albert Cahen. B. 133555, du 6 novembre.

Appareils (perfectionnements aux) de combustion des hydrocarbures, destinés à produire de hautes températures. De Coster, représenté par Desnos. B. 133838, du 25 novembre.

Appareils (système d') complets pour l'évaporation dans le vide. Bilange, représenté par Armengaud jeune. B. 133973, du 3 décembre.

Application au chauffage domestique, à l'éclairage, à la métallurgie, etc., de l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau au moyen de l'électricité. Bazin, à Paris, rue Neuve-Saint-Merri, 33. B. 128569, du 21 janvier.

Application des procédés de teinture et d'impression à un genre d'étoffes de coton. Grison, Saint-Jacques-de-Lisieux (Calvados). B. 128683, du 12 février.

Application de la peau de requin ou raie des Indes comme placage, pour meubles riches en tous genres.

Giraudon. représenté par Hebré. B. 129076, du 11 février.

Application de l'air et de l'eau pour tout ce qui a rapport au mobilier en général, à tout meuble ou objet ayant besoin d'une garniture rembourrée, capitonnée ou liquide. Filliat, à Paris, hôtel des Bains, passage du Saumon. B. 132487, du 2 septembre.

Application du siphon aux affections buccales, du larynx et des voies respiratoires. Charmantier, place du Commerce, 8, Paris-Grenelle. B. 132979, du 2 octobre.

Apprêt (système d') pour tissus de laine, de laine et de soie et de toutes espèces de tissus. Laval, représenté par Morel, 21, rue Ponsardin, à Reims (Marne). B. 132476, du 28 août.

Apprêt aux tissus de toute nature. Hannart frères, représentés par Dubreuil, à Roubaix (Nord). B. 133542, du 11 novembre.

Apprêt (procédé d') pour lustrer ou satiner les tissus de coton à relief. Hinaut et Comp., à Saint-Quentin (Alsace). B. 133847, du 29 novembre.

Apprêts. Application directe des apprêts, par impression mécanique, aux tissus de soie en général, crus, souples ou cuits, teints ou non teints. Luthringer, grande rue Sainte-Clair, 6, à Lyon (Rhône). B. 134654, du 2 décembre.

Apprêtage des tissus (système d'). Garnier, représenté par Bachelu. B. 132854, du 26 septembre.

Aréomètre densimètre correcteur, destiné à prendre la densité des liquides. Langiet, à Paris, rue Montmartre, 19, B. 130457, du 3 mai.

Argile. Préparation et application de l'argile cuite d'une manière telle, qu'elle a, après la cuisson, un aspect poreux qui la rend propre à l'absorption, à la filtration et à la dialyse. Practorius, représenté par Casalonga. B. 133694, du 17 novembre.

Armoire géologique propre à l'enseignement des éléments de la géologie agricole, etc. Tremblay, à Paris, boulevard du Montparnasse, 85. B. 131744, du 15 juillet.

Assainissement des grandes villes sans contamination des fleuves, avec perfectionnements à la navigation fluvio-maritime. Réal, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Denis, 55. B. 128741, du 28 novembre 1879.

Assimilation du coton aux fibres animales (procédé) en vue de permettre la teinture et l'impression par les mêmes couleurs au coton, à l'état de fil ou de tissu. Durand-Kœchlin, représenté par Armengaud jeune. B. 130998, du 31 mai. Addition du 17 juin.

Autoclave cylindrique à surchauffe externe. Lissagaray, représenté par Pannier, à Paris, boulevard Voltaire, 48. B. 129355, du 1er mars.

## B

Bain électrique (Procédé ou composition d'un). pour l'application des couleurs de l'arc-en-ciel ou prismatiques sur les métaux. Pinat et Barthélemy, à Paris, rue de Montmorency, 41. B. 133820, du 24 novembre.

Bains savonneux à l'extrait de son. Bossé (dame veuve), à Paris, rue Tiquetonne, 61. B. 131557, du 2 juillet.

Balance à flotteur thermométrique servant à déterminer le poids spécifique des liquides, dite *balance aréothermique*. Dalican et Blondeau, à Paris, avenue de la République, 10. B. 134333, du 27 décembre.

Ballons se dirigeant dans la direction donnée par l'aéronaute. Weiss, Saint-Pierre-lez-Calais (Pas-de-Calais). B. 130728, du 23 mai.

Baromètre à air perfectionné. Duroni, représenté par Desnos. B. 131571, du 3 juillet.

Batterie électrique nouvelle, dite *Compound*. Maccarty, représenté par Brandon. B. 131801, du 18 juillet.

Batteries ou piles galvaniques. Perfectionnements. Slater, représenté par Bletry frères. B. 132118, du 6 août.

Batteries galvaniques. Perfectionnements. Anderson, représenté par Dufréné. B. 133200, du 15 octobre.

Bauxite. Sa calcination pour la transformer en émeri artificiel. Durrschmidt, rue du Sacré-Cœur, 76, à Lyon (Rhône). B. 130197, du 24 avril.

Becs. Dispositions de becs pour les lampes à essence, benzoline, naphte et autres espèces de carbone hydrogéné. Golstein, représenté par Gudmann. B. 128882, du 4 février.

Bec à gaz évitant le sifflement. Nicolas et Delarbre, représentés par Hebré. B. 133316, du 23 octobre.

Bétons. Procédé de préparation et de fabrication des bétons agglomérés, *système Coignet*, ayant pour objet d'augmenter la dureté et l'imperméabilité des produits obtenus. Coignet, représenté par Barrault. B. 128549, du 20 janvier. Addition du 4 août.

Betteraves. Procédé pour conserver les tranches minces, la pulpe ou le jus de betteraves. Oppermann, représenté par Buss. B. 128528, du 18 janvier.

Beurre. Perfectionnements dans sa fabrication. Dehaut, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Denis, 147. B. 132096, du 5 août.

Beurre factice. Perfectionnements dans sa fabrication. Lasne, route de Paris, 27, à Nanterre (Seine). B. 132946, du 30 septembre.

Bière. Procédé de concentration et de conservation de la bière, de l'ale, du porter et autres boissons fermentées analogues. Locwood, représenté par Dumas. B. 130164, du 16 avril.

Bière. Son traitement ayant pour but d'empêcher qu'elle ne se trouble ou qu'elle ne forme de la lie, pendant une longue garde. Ross, représenté par Gudmann. B. 134109, du 12 décembre.

Biscuit dit *panache*. Dennis, représenté par Denis, à Paris, rue d'Anjou-Saint-Honoré, 55. B. 133807, du 19 novembre.

Bitter blanc dit *white-Bitter*. Liquide spiritueux et apéritif. Baudouin, à Paris, rue du Renard-Saint-Merri, 8. B. 130776, du 20 mai.

Bitumes. Mode d'extraction du bitume des roches asphaltiques et de tous les minerais bitumineux. Krafft, avenue du Roule, 85, à Neuilly (Seine). B. 131391, du 24 juin.

Blanchiment de la pâte à papier. Procédé. Cesbron, à Paris, rue de Richelieu, 28. B. 129361, du 1er mars.

Blanchiment des fibres végétales au moyen de réducteurs alcalins. Schutzenberger et Naudin, à Paris, rue des Feuillantines, 67. B. 131292, du 19 juin.

Blanchiment des fibres végétales et autres tissus. Procédés et autres appareils. Duquesnay, représenté par Desnos. B. 131683, du 10 juillet.

Blanchiment des fils et tissus de lin, de coton et autres fibres végétales. Moulin, représenté par Desnos. B. 132458, du 29 août.

Bleu Maroc. Procédé de production de la couleur bleue solide, sur les fibres végétales, coton, lin, chanvre, etc. Quetier et Comp. (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 131217, du 14 juin.

Bleus grand teint sans indigo. Procédé pour les faire. Marcellin, représenté par Sautter. B. 129480, du 8 mars.

Bois. Procédé de traitement. Cathelineau et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 132172, du 9 août.

Bois. Traitement du bois ou autre matière végétale dans le but de le rendre pliable et ininflammable et d'en obtenir des produits. Pastor Perez de Lasale, représenté par Sautter. B. 132175, du 9 août. Brevet anglais.

Bois factice dur et comprimé et moulé pour traverses de chemins et tramways, parages, etc. Varrot aîné, à Paris, rue Charlot 48. B. 133816, du 24 novembre.

Boisson gazeuse au goudron. Durban, représenté par Chamayon, allées Saint-Étienne, 22, à Toulouse. (Haute-Garonne). B. 130401, du 5 mai.

Boisson hygiénique préparée instantanément avec la poudre dite *calabrine Romain*. Romain, à Valence (Drôme). B. 130535, du 13 mai.

Boisson (genre de). Nelson, représenté par Desnos. B. 130570, du 9 mai.

Boisson gazeuse économique. Préparation. Maussion, rue Crébillon, 19, à Nantes (Loire-Inférieure). B. 131495, du 5 juillet.

Boissons alimentaires, apéritives, digestives et hygiéniques. Préparations. Kummann (les sieurs), à Paris, rue Saint-Florentin, 13. B. 132328, du 20 août.

Boisson dite *cidre de sucre ou fruit*. Bichon, à Montpellier (Hérault). B. 132411, du 25 août. Addition du 30 octobre.

Boisson dite *coco de Calabre*, destinée à remplacer le vin. Marchier, à Privas (Ardèche). B. 133266, du 17 septembre.

Boissons gazeuses et autres pour l'alimentation et l'hygiène. Perfectionnement. Johnson, représenté par Armengaud jeune. B. 133323, du 23 octobre.

Boisson nouvelle, dite *vermouthine*. Chavasse, à Cette (Hérault). B. 133530. du 11 septembre.

Boisson dite *cerisette*. Marchier, à Privas (Ardèche). B. 134303, du 30 décembre.

Bombonne entourée en caoutchouc et métal pour le transport des acides, des alcools, des alcalis et de tous produits corrosifs. Perfectionnements au brevet pris le 28 février 1878. Desreumaux fils, rue du Vieux-Faubourg, 8. Lille (Nord). B. 129418, du 20 mars.

Bougie électrique. De Méritens, représenté par Armengaud aîné. B. 128467, du 16 janvier.

Bougies. Système propre à supprimer le coulage et à faciliter l'allumage des bougies. Cusimberche (veuve) et ses fils (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 128459, du 15 janvier.

Bougies stéariques. Procédé de fabrication sans l'emploi de presses, ni d'installations coûteuses. Jungfer, représenté par Casalonga. B. 129957, du 3 avril.

Boussoles dites *gyriques*. Bisson, à Paris, rue de Bailleul, 10. B. 128692, du 28 janvier.

Boussole à double aiguille. Laterrade, représenté par Armengaud jeune. B. 129078, du 11 février.

Boussole-breloque à ornementation nacrée. Keller, représenté par Armengaud jeune. B. 133261, du 20 octobre.

Boussoles liquides. Perfectionnements les transformant en des boussoles universelles. Garcis, représenté par Brandon. B. 129308, du 26 février.

Boussoles marines. Perfectionnements ainsi que dans les dispositifs accessoires pour indiquer les déviations des navires de leur véritable route. Séverin, représenté par Armengaud jeune. B. 129176, du 17 janvier.

Boussoles marines. Perfectionnements. Longfellow, représenté par Desnos. B. 131571, du 3 juillet.

Boussoles marines. Perfectionnements apportés. Siccardi, représenté par Armengaud aîné. B. 133981, du 4 décembre.

Briques et revêtements réfractaires appliqués à la métallurgie. Riley, représenté par Casalonga. B. 128643, du 25 janvier.

Briques. Perfectionnements dans la fabrication des briques basiques réfractaires et des garnitures de fours métallurgiques. Thomas, représenté par Sautter. B. 129600, du 15 mars. Addition du 21 juillet.

Briques. — Moyens et procédés de fabrication de briques réfractaires à base de chaux, particulièrement applicables aux appareils métallurgiques. Pensard, représenté par Barrault. B. 130513, du 6 mai.

Briques réfractaires basiques. Procédé de fabrication par un emploi combiné de dolomie et de lait de chaux. Haarman, représenté par Albert Cahen. B. 132466, du 30 août.

Briques réfractaires en magnésie. Fabrication. Braconnier, rue de la Monnaie, 5, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 134191, du 19 décembre.

Briquet simplifié, dit *l'étincelle*. Lion et Durand, représentés par Depêtre, Paris, boulevard Bonne-Nouvelle, 31. B. 128543, du 20 janvier.

Briquet de poche perfectionné, dit *briquet infaillible*. Philippart-Moulin, représenté par Bletry frères. B. 129495, du 8 mars.

Briquet à gaz simplifié, dit *photogène*. Franchot, Paris, rue du Faubourg-Poissonnière, 132. B. 133917, du 1er décembre.

Brûleur à gaz d'éclairage. Carouge, traverse de la Pomme, 25, à la Capelette (Banlieue de Marseille), (Bouches-du-Rhône). B. 128593, du 30 janvier.

Brûleur électrique. Charbons multiples Méritens et Comp., représentés par Desnos. B. 131019, du 3 juin. Addition du 2 juillet.

Brûleur électrique avec réglage de l'arc et de la flamme au moyen d'un courant gazeux. Solignac, représenté par Desnos. B. 131924, du 25 juillet.

Brûleur électrique. Perruche, représenté par Bachelu. B. 132247, du 14 août.

Brûleurs à gaz ou à pétrole. Perfectionnements pour les lampes et autres appareils d'éclairage. Siemens, représenté par Dumas. B. allemand, 133257, du 20 octobre.

Brûleur régulateur à gaz dit *Vapor regulator Burner*, pour pétrole, ligroïne, benzine, gazoline, etc. Konig, Mayer et Bœhm, représentés par Casalonga. B. 133598, du 10 novembre.

Brûleurs à gaz (genre de). Dagrin et Casse, représentés par Desnos. B. 134181, du 16 décembre.

Brûleur à grande consommation de gaz. Marini et Goelzer, représentés par Armengaud aîné. B. 132873, du 25 septembre. Addition du 22 décembre.

Burettes. Perfectionnements dans leur construction. Deffrennes, représenté par Newnham, à Roubaix (Nord). B. 133710, du 21 novembre.

## C

Cacao. — Son emploi pour bonifier, vieillir et colorer le rhum, le cognac, les eaux-de-vie, le gin, le wiskey, le brandy, et tous les alcools en général. Ralu fils, à Paris, rue Richer, 46. B. 129603, du 15 mars.

Café. Procédé pour produire un succédané dit *café Saladin*, obtenu du blé de Turquie, du froment de l'Inde, ou de toute autre espèce de maïs, en le transformant d'abord en malt, puis en le torréfiant. Schwing, représenté par Gudmann. B. 130363, du 28 avril.

Café hygiénique et économique dit *café universel*. Delafont, représenté par Blétry frères. B. 130878, du 26 mai.

Café dit *national*. Nouvelle sorte de café. Pilleux et Denoyelle, à Saint-Paul (Oise). B. 132434, du 26 août.

Camées factices. Leur fabrication. Figuier, représenté par Leblanc et Pagès. B. 133790, du 22 novembre.

Canalisations souterraines (Système de) à fil nu ou déjà isolé, pour l'éclairage électrique, le transport d'un courant électrique à distance, etc. Berjot, représenté par Armengaud aîné. B. 128468, du 16 janvier.

Caoutchouc durci. Emploi du verre dans sa fabrication. Harburger, Gummi-Kamm et Comp. (Société), représentée par Barrault. B. 128368, du 23 novembre.

Caoutchouc. — Sa nouvelle application au maintien d'une température donnée, dans un milieu limité, à l'effet de conserver et transporter sur terre comme sur mer toutes les matières facilement putrescibles, fermentescibles ou périssables, telles que la via de, le poisson, les œufs, les fruits, le lait, le beurre, le fromage, la bière, la glace, les peaux, les fourrures, les laines, etc. François, à Paris, hôtel du Louvre. B. 128975, du 26 juin.

Caoutchouc. Système de tuyaux mixtes en caoutchouc durci et souple pour l'écoulement des acides et produits chimiques. *Compagnie franco-américaine*, représentée par Albert Cahen. B. 129575, du 13 mars.

Caoutchouc. Composition de caoutchouc artificiel dit *électro-compounds*. Danckwerth et Sanders, représentés par Dumas. B. 131857, du 21 juillet.

Caoutchouc. Méthode de revêtir et de garnir le caoutchouc durci par la vulcanisation avec d'autres matières telles que : papiers, tissus, cuirs, etc. Traun (les sieurs), représentés par Barrault. B. 132381, du 23 août.

Caoutchouc. Nouveau procédé pour régénérer les déchets de caoutchouc, et application de ce caoutchouc à des objets industriels. Eschenbach, représenté par Desnos. B. 132988, du 2 octobre.

Caoutchouc. Appareils en caoutchouc destinés aux pansements de certaines affections du corps humain. Milhet, représenté par Bretton, à Lyon. B. 133155, du 11 octobre.

Capsules. Perfectionnements dans leur fabrication et dans les appareils employés pour cet objet. Cheswright, représenté par Barrault. B. 131988, du 28 juillet.

Capsules, des peintures, des émaux, etc., et appareil servant à leur application à des bouteilles et à d'autres articles. Woodward, représenté par Leblanc et Pagès. B. 133447, du 30 octobre. (Compositions nouvelles ou matières destinées à faire des).

Carbonate de soude. Nouvelles applications de ce carbonate pur exempt de toute causticité et de fer, fabriqué par le procédé E. Solvay, et de tous les carbonates de soude que l'on pourra fabriquer ultérieurement, ayant à peu près la même pureté que ce dernier, et, par conséquent, les mêmes propriétés. Mas et Doumenach, représentés par Rombi. B. 133142, du 13 octobre. Addition du 20 octobre.

Carbone cristallisé. Perfectionnements dans sa production. Mactear, représenté par Brandon. B. anglais 134194, du 17 décembre.

Carburateur universel à niveau constant. Ragot, élisant domicile chez le docteur Rollin, à Paris, rue de la Paix, 10. B. 132463, du 30 août.

Carburateur. Sans et Comp. (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 133951, du 2 décembre.

Carburateurs et appareils destinés à injecter de l'air et des gaz. Pew, Moran et La Vallée, représentés par Desnos. B. 133883, du 28 novembre.

Carburation de l'air (Appareil perfectionné propre à la) au moyen de naphte et d'autres hydrocarbures, pour la production d'un gaz d'éclairage ou de chauffage. Bagot, représenté par Desnos. B. 133540, du 5 novembre.

Carburation du gaz d'éclairage. Appareil approprié. Lebée, représenté par Cattel, à Paris, rue du Sentier, 20. B. 134040, du 9 décembre.

Carènes de navires. Compositions et procédés pour leur conservation et pour celle d'autres constructions à la mer, empêchant l'adhérence des végétaux et des animaux. Chabannais, représenté par Desnos. B. 132582, du 4 septembre.

Carte peau d'âne factice. Sa fabrication, applicable dans les carnets, etc., dite l'*inusable*. Royer, à Paris, rue Saint-Sabin, 52. B. 129008, du 7 février.

Carton-cristal garantissant les murs de l'humidité et du salpêtre. Gamboni, représenté par Autier. B. 128885, du 4 février.

Celluloïd et vulcanite. Perfectionnements aux appareils destinés à leur traitement dans le but de produire des plaques dentaires ou autres articles analogues, par la chaleur et la pression en vase clos, et aussi pour quelques autres applications industrielles. Brewster, représenté par Tavernier. B. 128454, du 15 janvier.

Celluloïd. Application à la fabrication de divers objets, tels que articles de Paris. Compagnie française, représentée par Desnos. B. 129690, du 19 mars.

Cellulose. Procédé d'imitation en matières à base de cellulose des peaux dites *galuchat*, *requin*, etc., Mitchell, représenté par Dumas. B. 131841, du 19 juillet.

Céruse. Système perfectionné pour sécher la céruse et les matières en état semblable. Martin, représenté par Blétry frères. B. anglais 128670, du 27 janvier.

Céruse. Procédé de fabrication par voie complétement humide. Charbonnier, Cox et Cullus, représentés par Dumas. B. 132713, du 13 septembre.

Céruse. Perfectionnements dans sa fabrication. Lewis, représenté par Desnos. B. 133094, du 10 octobre.

Céruse et autres sels de plomb. Perfectionnements dans la fabrication et dans les appareils y employés, dont certaines parties sont applicables à la fabrication d'autres matières. Martin, représenté par Blétry frères. B. anglais 132767, du 18 septembre.

Chairs de toute espèce. Préparation et conservation en récipient clos, au moyen de la chaleur. Betti, représenté par Albert-Cahen. B. 128475, du 16 janvier.

Chambres frigorifiques (Système de) à air froid combiné avec les appareils et dispositifs spéciaux pour la congélation des liquides, la conservation générale des viandes, etc. Giffard, représenté par Albert Cahen. B. 132059, du 1er août.

Chapeaux noirs. Perfectionnements dans leur fabrication. Littaut et Bert, représentés par Brocard. B. 128405, du 24 janvier.

Charbon destiné à l'éclairage électrique. Siemens frères et Comp., représentés par Albert Cahen. B. 130952, du 29 mai.

Charbon articulé (Système de) propre à la lumière électrique et appareils se rattachant à son fonctionnement. Baudet, à Paris, rue Saint-Victor, 90. B. 131269, du 18 juin. Addition du 19 août et du 10 septembre.

Charbons de l'éclairage électrique. Moyens propres à les rendre lumineux par la puissance comburante du gaz oxygène venant remplacer l'action électrique. Brin et Valière, demeurant rue Lafayette, 98, à Paris. B. 132214, du 12 août.

Charbons. Moyens propres à opérer dans l'air ou en vase clos, la combustion des charbons dits *crayons électriques*, par l'oxygène pur ou mélangé d'air. Brin, à Paris, rue du Faubourg-Poissonnière, 147. B. 132651, du 9 septembre.

Charbons. Système d'alimentation de charbons pour lumière oxycarbonique électrique. Brin (les sieurs), représentés par Desnos. B. 134199, du 17 décembre.

Charbons propres à l'obtention de la lumière électrique. Mode de fabrication. Edwards, représenté par Desnos. B. 132732, du 16 décembre.

Chardons métalliques. Perfectionnements dans leur fabrication. Pierrot, à Balan, près Sedan (Ardennes). B. 132857, du 22 septembre.

Chauffage des chaudières et cornues par l'entremise d'un alliage métallique fondu. Voeikof, à Menton (Alpes-Maritimes). B. 128400, du 21 janvier.

Chaux grasse, ciment et plâtre. Leur fabrication. Bardiani, quartier Saint-Henri, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 131932, du 25 juillet.

Chaux hydrauliques. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Coignet, représenté par Barrault. B. 133600, du 10 novembre.

Cheveux. Lotion destinée à prévenir et arrêter la chute des cheveux. Bouvier, rue d'Algérie, 8, à Lyon. B. 128331, du 18 janvier.

Cheveu. Création d'un cheveu végétal dit *cheveu algérien*. De Turck-Nombel et Comp., rue du Blanc-Ballot, 74, à Lille. B. 130538, du 15 mai.

Chinage (Procédé industriel de) par teinture des matières textiles en rubans, avant filature. Société en participation du chinage par teinture, représentée par Tavernier. B. 132262, du 14 août. Addition du 25 novembre.

Chinage des fils. Procédé industriel. Société en participation du chinage par teinture, représentée par Tavernier. B. 134098, du 12 décembre.

Chlorure de soude. Sa fabrication par l'emploi direct du sulfate de soude. Société anonyme des produits chimiques (établissement Maletra), représentée par Faugé. B. 129015, du 8 février.

Chocolat à l'extrait de dattes, sous le nom de *vrai chocolat de chocolat*. Baronnat, montée Saint-Barthélemy, 17, à Lyon. B. 130031, du 17 avril.

Chronomètre perfectionné. François, représenté par Bletry frères. B. 128652, du 25 janvier. Addition du 26 septembre.

Ciment (genre de) dit *ciment Jannin*. Jannin, représenté par Desnos. B. 131035, du 4 juin.

Ciment blanc. Procédé de fabrication par l'emploi du chlorure de calcium. Repellin, à Grenoble (Isère). B. 131284, du 21 juin.

Ciment métallique à base de zinc. Tabary, à Paris, boulevard du Montparnasse, 92. B. 131581, du 4 juillet.

Ciment artificiel dit: *ciment forézien*. Richard, représenté par Delorme, rue Saint-Louis, 14, à Saint-Etienne (Loire). B. 131759, du 17 juillet.

Ciment. Procédé de durcissement des ciments, chaux et autres matières similaires. Magand, curé, à Fontanès (Loire). B. 133109, du 14 octobre.

Ciment. Sa fabrication à l'aide du laitier des hauts-fourneaux, en fonte de moulage, refroidi par l'eau et étonné, et de la chaux grasse, résidu de la fabrication de la soude par l'ammoniaque. De Resteau, à Laneuveville, devant Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 133114, du 15 octobre.

Ciment (genre de) permettant de sceller les barils et autres vaisseaux, pour empêcher l'évaporation et la fuite des fluides. Firmbach, représenté par Desnos. B. 134077, du 10 décembre.

Citrate de magnésie. Perfectionnements dans sa fabrication et dans celle d'autres composés effervescents, et dans les appareils destinés à cette fabrication. Crowley et Wheeler, représentés par Albert Cahen. B. anglais 129134, du 15 février.

Clarification et épuration instantanées de la bière, du vin, des essences, des extraits pharmaceutiques et autres, des sirops, des liqueurs, des huiles et des liquides. Francis Cavallier et Comp. (Société), représentée par Desnos. B. 133455, du 30 octobre.

Clous galvanisés applicables à la chaussure. Testard, à Balnot-sur-Laignes (Aube). B. 131889, du 25 juillet.

Cobalt. Fabrication des sels de cobalt et du cobalt métallique, au moyen des oxydes ou silicates naturels de cobalt, tels que le cobalt oxydé noir ou erdkobalt. Garnier, à Paris, place de Laborde, 6. B. 129207, du 20 février.

Cobalt et nickel. Procédé d'attaque des minerais néo-calédoniens. Hutin, à Paris, rue des Ecoles, 11. B. 129637, du 17 mars.

Collage ou clarification des vins, bières et autres liquides fermentés. Perfectionnements. Boake et Roberts, représentés par Mennons jeune. B. 134091, du 11 décembre.

Colorateur à liqueurs alcooliques ou autres. Conilh, représenté par Albert. B. 133830, du 28 novembre.

Commutateur électrique à mercure. Société générale d'électricité (procédés Jablochkoff), représentée par Armengaud jeune. B. 129113, du 13 février.

Compas de marine. Nouveau mode d'éclairage. Dumoulin-Froment, représenté par Armengaud jeune. B. 133178, du 15 octobre.

Composés lubrifiants. Perfectionnements. Sars, représenté par Armengaud. B. 129404, du 5 mars.

Composition lumineuse colorée, destinée à la fabrication des enseignes, numéros, boutons de confection, bijoux, etc. Aldegagni, représenté par Albert Cahen. B. 130684, du 13 mai.

Concentration (Perfectionnements dans la) du vin, de la bière, de jus ou d'extraits de fruits et de plantes fermentées ou non fermentées, et dans les appareils servant à ce but. Kunkler, représenté par Brandon. B. 132238, du 13 août.

Conducteurs électriques. Système d'isolement et de protection des conducteurs électriques souterrains ou submergés. Partz, représenté par Dumas. B. 131911, du 24 juillet.

Conducteur électrique perfectionné. *The international iron and steel combination Company*, représentée par Armengaud aîné. B. 134387, du 31 décembre.

Conservation des substances alimentaires (procédé de). Toninetti, représenté par Gudmann. B. 131957, du 23 juillet.

Conservation des viandes de bœuf, mouton, porc et volailles. Perfectionnements apportés. Conti Barbaran (comte), représenté par Desnos. B. 132041, du 31 juillet.

Conservation des poissons et des crustacés. Perfectionnements apportés. Le même. B. 132042, du 31 juillet.

Conservation des viandes et poissons à bord des navires par l'établissement de compartiments à liquide conservateur et immersion, dans ces compartiments, de caisses à claire-voie contenant les matières à conserver. Le même. B. 132045, du 31 juillet. Addition du 14 août.

Conservation des viandes. Laroche, à Saint-Yrieix (Haute-Vienne). B. 128607, du 10 janvier.

Conservation des viandes, du gibier, de la volaille, etc. Guerette et Comp., représentés par Brandon. B. 128618, du 23 janvier.

Conservation des matières alimentaires. Poudre pour leur conservation. Oppermann, représenté par Dumas. B. 129098, du 12 février.

Conservation des substances alimentaires et d'autres matières sujettes à putréfaction. Procédé. Kraus, représenté par Armengaud jeune. B. 129902, du 1er avril.

Conservation des viandes à l'état cru. Procédé. Libby, représenté par Desnos. B. 129967, du 4 avril.

Conservation. Procédé pour conserver les cadavres, les animaux morts, les végétaux, ainsi que leurs parties séparées, et composition du liquide employé à cet effet. Wickerskeimer, représenté par Meslin-Boffard. B. 130364, du 28 avril.

Conservation des substances végétales et animales (procédé de). Lebel et Merma, représentés par Armengaud jeune. B. 130499, du 5 mai. Addition du 24 juillet.

Conservation à l'état frais des fruits, légumes, etc. Nel, à Paris, avenue de Saint-Mandé, 73. B. 130826, du 24 mai. Addition du 28 octobre.

Conservation des bois par les fluides antiseptiques et préservateurs. Boutton, représenté par Armengaud jeune. B. anglais 130836, du 24 mai (Système perfectionné).

Conservation (Procédé de) des peaux fraîches de toutes natures. David et Baudoin, représentés par Desnos. B. 130947, du 29 mai.

Conservation (Système de) des viandes et poissons à bord des navires. Leroy, boulevard Longchamps, 95, à Marseille. B. 133387, du 30 octobre

Conservation des bois et des métaux. Procédé destiné à cette conservation. Castaing, à Toulenne (Gironde). B. 133423, du 4 novembre.

Conservation (Mode de) des fruits, légumes, viandes, etc. Nel, représenté par Desnos. B. 133483, du 29 octobre.

Conservation de la viande et autres matières alimentaires (Moyen perfectionné de). Artimini, représenté par Armengaud jeune. B. anglais 133701, du 17 novembre.

Conservation des substances alimentaires, l'albumine et autres matières animales et végétales. Trouillard et Knab, à Paris, rue Laval, 12. B. 133849, du 26 novembre.

Conservation du beurre. Nouveau procédé. Wilkins, représenté par Guy. B. anglais 133921, du 23 juin.

Conservation des viandes, poissons, crustacés, fruits. Nouveau système d'enrobage, au moyen d'un produit dit *gomme inaltérable hermétique*. Potel, à Paris, rue du Port-Mahon, 4. B. 134192, du 17 décembre.

Conservation des fruits (mode de). Tellier, à Paris, avenue de Versailles, 99. B. 134196, du 17 décembre.

Conservation du beurre et autres matières organiques. Bischoff, représenté par Armengaud jeune. B. 131610, du 5 juillet.

Corps gras. Application nouvelle faite dans l'industrie de l'extraction des corps gras par le sulfure de carbone des propriétés qu'ont les huiles d'absorber les vapeurs de sulfure de carbone, et appareils réalisant cette nouvelle application. C. Kiandi, représenté par Albert. B. 129628, du 27 mars.

Corps gras. Leur nouveau mode d'application pour le mordançage sur les matières textiles végétales. Embs, représenté par Desnos. B. 133147, du 13 octobre.

Cosmétique. Poudre à teindre les cheveux, dite *Poudre de la toison d'or*. De Rougemont (dame veuve), représentée par Beau, à Paris, rue Lacroix, 2. B. 129615, du 5 mars.

Cosmétique. *Huile d'or*, pour les soins de la barbe et de la chevelure. Goldsmith et Durand, représentés par Desnos. B. 129122, du 14 février.

Coton. Nouveau coton dit *coton Gruncke*. Blum et Gruncke, représentés par Hébré. B. 128711, du 28 janvier. Addition du 13 août.

Couleur verte. Nouveau moyen de la fabriquer. Léger, rue Sedaine, 29. B. 128728, du 29 janvier.

Couleurs d'émail. Procédé de préparation. Ulrich, représenté par De Camp. B. 132206, du 12 août.

Couple secondaire à électrodes de métaux différents. D'Arsonval et Carpentier, représentés par Armengaud jeune. B. 133884, du 28 novembre.

Courants électriques. Moyens et appareils perfectionnés pour les régler et distribuer et les appliquer à l'éclairage. Siemens, représenté par Armengaud jeune. B. 128524, du 17 janvier. Addition du 25 août.

Courants électriques. Système perfectionné pour distribuer, diviser, régler, contrôler et mesurer les courants électriques, et application pratique de cette méthode à l'éclairage électrique et à d'autres usages. Sawyer et Man, représentés par Brandon. B. 128570, du 18 novembre.

Courants électriques. Procédé et appareil pour les distribuer. Stewart, représenté par Desnos. B. 129059, du 10 février.

Courants électriques. Perfectionnements dans les appareils à les engendrer et à produire la lumière électrique. Weston, représenté par Armengaud aîné. B. 129168, du 18 février.

Courants électriques. Machine dynamo-électrique destinée à les produire. Pulvermacher, représenté par Dreyfous, B. anglais 129721, du 22 mars.

Courants électriques. Perfectionnements dans les moyens ou appareils pour les produire et les appliquer à l'éclairage et autres usages. Rapieff, représenté par Blétry frères. B. anglais 131258, du 22 avril.

Courants électriques. Leur application à la décomposition des corps composés de chlore et à la formation des chlorures décolorants. Fournier, représenté par Desnos. B. 130546, du 8 mai. Addition du 12 août.

Courants électriques. Perfectionnements dans les machines et les dispositions propres à les engendrer et dans les appareils servant à mesurer ces courants. Sprague, représenté par Barrault. B. 130811, du 23 mai. Addition du 3 juin.

Courants électriques. Perfectionnements dans les moyens et appareils pour les engendrer. Heinrichs, représenté par Armengaud jeune. B. 130646, du 13 mai.

Courant électrique. Sa division en plusieurs foyers lumineux, à régularisation indépendante. Million, Duport, Bredin et Troubat, représentés par Rabilloud, avenue de Saxe, 66, à Lyon. B. 133157, du 14 octobre.

Couvert. Perfectionnements dans la fabrication du couvert en tous métaux et alliages. Christofle et Comp., à Paris, rue de Bondy, 52. B. 131826, du 19 juillet.

Crayons (système de) pour la lumière électrique. Desnos, représenté par A. Desnos. B. 130524, du 7 mai.

Creusets. Procédé de fabrication par pression. Pilleux et Quesnot, demeurant à Beauvais (Oise). B. 130019, du 15 avril.

Cuirs. Procédé de blanchiment et de désinfection. Rieu, rue Bonneterie, 49, à Avignon (Vaucluse). B. 130025, du 15 avril.

Cuir factice (genre de). Stierlin, représenté par Desnos. B. 131038, du 4 juin.

Cuir artificiel (procédé de fabrication de) pour rouleaux lithographiques. Gripekoven et Comp., représentés par De Camp, B. 132207, du 12 août.

Cuir. Procédé destiné à donner au cuir de chèvre tanné un brillant instantané et durable. Pazzi, rue des Tanneurs, 12, à Alger. B. 131002, du 30 mai.

Cuirs. Nouveau procédé de préparation des cuirs aux sels de fer et de corroyage. Knapp, représenté par Brandon. B. 134233, du 19 décembre.

Cuir factice. Nouveau mode de traitement des déchets de cuir, et application du produit de ce traitement à la production d'un nouveau cuir factice. Péchinot et Vaugeon, représentés par Mennous jeune. B. 134165, du 11 décembre.

Cuivrage et étamage de la fonte, du fer et de la tôle. Brande, rue Neuve-des-Carrières, 24, à Charenton (Seine). B. 130931, du 9 mai.

Cuivrage (système de) sur toutes matières, sans exception. Magniny, représenté par Croizier, à Paris, boulevard Magenta, 16. B. 131288, du 19 juin.

Cuivrage. Procédé pour cuivrer tous les corps solides : métaux, bois, pierres, compositions, verres, cristaux, etc. Marchand et Goujon, représentés par Maupin, à Paris, rue du Château-d'Eau, 46. B. 133898, du 29 novembre.

Cuivre. Procédé pour l'extraction du cuivre de ses minerais. Doetsch, représenté par Saulter. B. 128615 et 128616, du 23 janvier.

Cuivre. Mode d'affinage du cuivre rouge, permettant d'obtenir ce métal complétement pur. George, représenté par Desnos. B. 133549, du 6 novembre.

Cuivre. Procédé nouveau pour polir et remettre à neuf le cuivre. Lagourgue, représenté par Hébré. B. 134144, du 15 décembre.

Cuscute. Produit chimique destiné à la détruire et à rendre toute leur vigueur aux plantes atteintes par ce parasite. Vavasseur, à Nevero (Nièvre). B. 128601, du 6 février.

Cyanoferrure de potassium. Mode de production. Lacombe-Gilbert, rue de Bourgogne, 41, à Lille (Nord). B. 130957, du 31 mai. Addition du 30 septembre.

Cyanoferrure de potassium. Extraction des dépôts qui se forment par l'évaporation des lessives de potasse de transformation. Lesage-Montagne, à Roux (Pas-de-Calais). B. 131310, du 21 juin.

## D

Décalcomanie (procédé de). Pocher, représenté par Armengaud jeune. B. 132546, du 29 août.

Déchets de matière animale. Procédé de lessivage caustique de ces déchets et particulièrement des chiffons contenant de la laine, pour la fabrication de l'ammoniaque liquide ou à l'état de sels. Duquaire, rue de la République, 17, à Lyon (Rhône). B. 128598 du 7 février.

Décoration de la surface du verre des articles émaillés. Perfectionnements dans les procédés. Gibson, représenté par Meslin-Boffard. B. 129135, du 15 février.

Défécation du vesou de la canne à sucre. Procédé Hagemann, représenté par Gudmann. B. 129814, du 27 mars.

Denrée alimentaire désignée sous le nom de pâté-galette, destiné tant à l'usage des armées de terre et de mer qu'à l'industrie. Truc, Armand-Olivier et de Busky, à Paris, 23, rue de Choiseul. B. 130344, du 26 avril.

Déphosphoration du fer. Procédé perfectionné. André, représenté par Bonneville. B. 130344, du 26 avril.

Désincrustant végétal destiné aux chaudières à vapeur. Guiot fils, à Fresnes (Nord). B. 129468, du 24 mars.

Désincrustant. Composition perfectionnée pour empêcher l'incrustation dans les chaudières, applicable aussi à la lubrification des surfaces frottantes et à d'autres usages. Thomas, représenté par Dieuaide, à Paris, rue Montmartre, 18. B. anglais 129812, du 27 mars.

Destruction des rats. Appareil et procédé. Pradon, représenté par Armengaud jeune. B. 133179, du 15 octobre.

Désuintage (appareils de). Marix, rue des Oyers, 8, à Lille (Nord). B. 131983, du 1er août.

Diaphanomètre. Perfectionnements à cet instrument employé à déterminer le degré de pureté des alcools. Savalle, à Paris, avenue du Bois-de-Boulogne, 64. B. 128733, du 29 janvier.

Dorure (procédé de) brillante ou mate, par les sulfures d'or, soit par bain, soit au pinceau, sur le fer, la fonte et autres métaux. Dodé, représente par Desnos. B. 130799, du 21 mai.

Doseur automatique applicable à la distribution d'un désinfectant quelconque. Bonjour, représenté par Raymond, à Paris, rue de la Condamine, 12. B. 130249, du 22 avril.

Drap palmé. Benoit et Bouvier, représentés par Brocard. B. 128513, du 29 janvier.

Drap mélangé laine et soie végétale, dit *drap d'argent*, et fabrication. Puech frères, représentés par Blétry frères. B. 129856, du 29 mars.

Draps. Emploi dans la fabrication des draps d'une nouvelle matière textile animale, telle que poils de lapins, lièvres et autres animaux à fourrure similaire. Arnould et Gaillard, à Sedan (Ardennes). B. 132737, du 17 septembre.

Dynanomètre Naudin, rue de la Savonnerie, 27, à Rouen (Seine-Inférieure). B. 128498, du 30 janvier. Addition du 23 juillet.

## E

Eau destinée à nettoyer les cuivres et métaux, dite *eau d'or*. Naigeon, à Paris, rue de Patay, 110. B. 128661, du 27 janvier.

Eau de goudron. Procédé de fabrication. Escande, cours des Fossés, 80, à Bordeaux. B. 134063, du 6 décembre.

Eaux naturelles. Perfectionnements aux méthodes employées pour diminuer le degré de dureté des eaux naturelles. Leblanc, représenté par Dufréné. B. 129635, du 17 mars.

Eaux. Réactif pour épurer les eaux de source ou de rivière. Barreau-Pinchon, à Amiens (Somme). B. 133517 du 6 novembre.

Eaux vannes ammoniacales. Procédé de distillation des liquides et notamment des eaux vannes, en vue de la fabrication des sels ammoniacaux et de l'ammoniaque. Hennebutte et de Jeaunel, Mesnard, Vaurial, représentés par Armengaud jeune. B. 128575, du 15 janvier.

Éclairage. Procédé perfectionné. Garcin, à Paris, passage Gourdon, 8 (boulevard Saint-Jacques). B. 128430, du 13 janvier.

Éclairage. Mode d'éclairage général provenant de la combustion de tous les combustibles solides et liquides au moyen d'un ou plusieurs courants gazeux, simples ou composés. Maldant, à Paris, rue d'Armaillé, 21. B. 128548, du 20 janvier.

Éclairage électrique (système d'). Menges, représenté par Armengaud aîné. B. 129044, du 10 février. Addition du 3 mars.

Éclairage au gaz. Appareil y destiné, dit *brûleurs contigus*. Marrel fils, à Paris, rue des Archives, 15. B. 129502, du 10 mars. Addition du 29 mai.

Éclairage électrique. Perfectionnements dans les appareils. Brush, représenté par Meslin-Boffard. B. 129651, du 18 mars.

Éclairage électrique (système d') à charbons annulaires tournants. Puvilland et Raphaël, représentés par Dumas. B. 130015, du 7 avril. Addition du 8 novembre.

Éclairage électrique. Perfectionnements apportés. Hérardin, représenté par Armengaud aîné. B. 130494, du 5 mai.

Éclairage par l'électricité et le gaz combinés. Appareil Desbordes, place du Château, 3, à Blois (Loir-et-Cher). B. 131757, du 17 juillet.

Éclairage électrique ou autre. Perfectionnements dans les appareils employés à cet effet. Molera et Cebrian, représentés par Meslin-Boffard. B. 132784, du 19 septembre.

Éclairage électrique (système d'). Mondot, à Paris, boulevard Eugène, 47 *bis*. B. 133499, du 4 novembre. Addition du 22 décembre.

Éclairage atmosphérique (système d'). De Barcellois, représenté par Albert Cahen. B. 133757, du 20 novembre.

Éclairage. Perfectionnements au système d'éclairage. Sabatou, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Antoine, 222. B. 134392, du 31 décembre.

Écumes de sucrerie. Appareil pour le délayage. Lerat, représenté par Armengaud jeune. B. 133360, du 25 octobre.

Écumes de sucrerie. Leur lessivage. Provins, à Bapaume (Pas-de-Calais). B. 133779, du 25 novembre.

Électricité. Procédé de divisibilité du fluide électrique pour ses applications aux effets d'éclairage, décompositions chimiques, etc. Thévenet, élisant domicile à Paris, au Grand-Hôtel. B. 129213, du 20 février.

Électricité. Système d'éclairage et de chauffage publics et de chauffage industriel au moyen de l'électricité et de l'eau, par lequel on produit, à toutes distances et en autant de points qu'on le désire, une lumière et une chaleur intense, etc. Honnay, représenté par Barrault. B. 129360, du 1er mars.

Électricité. Perfectionnements aux moyens de production. Carré, représenté par Carré, à Paris, rue de la Vieille-Estrapade, 19. B. 129688, du 19 mars. Addition du 1er juillet.

Électricité. Brûleur électrique à âme métallique. *Société générale d'électricité Jablochkoff*, représentée par Armengaud jeune. B. 129743, du 7 mars. Addition du 7 juillet.

Électricité. Moyens et appareils perfectionnés pour produire la lumière par l'électricité. Wier, représenté par Blétry frères. B. anglais 129518, du 11 mars.

Électricité. Ecoulement électrique comprenant un procédé pour l'allumage successif de toutes les bougies électriques d'un circuit, à l'aide d'un seul et même fil. Dandigny, à Paris, place de La Chapelle, 16. B. 129797, du 26 mars.

Électricité. Système universel de chauffage et d'éclairage basé sur la décomposition de l'eau par l'électricité, les agents chimiques ou une température élevée. Guelbord et de Roussen, représentés par Blétry frères. B. 130014, du 7 avril.

Électricité. Nouvelles applications. Chrétien et Félix, à Paris, rue du Monceau, 87. B. 139633, du 13 mai.

Électricité. Perfectionnements apportés dans la production de l'électricité dans la lumière électrique, ainsi que dans les machines et appareils employés à ces effets. Edison, représenté par Brandon. B. 130910, du 28 mai. Addition du 29 décembre.

Électricité. Avertisseur électrique pour indicateur de pression et de dépression. Dejaifre et Mignet, représentés par Dumas. B. 131388, du 23 juin.

Électricité. Machine destinée à la produire. Carré, représenté par Tillou, à La Nozaie (Seine-et-Marne). B. 133826, du 25 novembre.

Électricité. Perfectionnements dans la transmission de la force par l'électricité et dans les appareils employés à cet effet. Hopkinson, représenté par Barrault. B. 133992, du 5 décembre.

Électricité. Nouvelle application. Nowicki, à Paris, place Saint-Sulpice, 4. B. 134113, du 13 décembre.

Électricité. Perfectionnements dans les appareils destinés à produire des dépôts métalliques par l'électricité et leurs applications. Zanni, représenté par Dumas. B. 134327, du 26 décembre.

Électrodes. Perfectionnements dans la fabrication des électrodes pour éclairage électrique et dans la manière de protéger partiellement les pointes incandescentes contre l'oxydation ou action destructive. Wortley, représenté par Brandon. B. anglais 129638, du 17 mars.

Électrodes. Nouvelle définition des électrodes de charbon destinés à la production de la lumière électrique, avec un arc voltaïque. Lebailly, représenté par Armengaud jeune. B. 130473, du 3 mai.

Électrodes ou bougie perfectionnée. Cohné, représenté par Bonneville. B. 131550, du 2 juillet.

Électro-aimant à courants intermittents pour lumière électrique. Nysten, représenté par Josse, à Paris, rue Drouot, 15. B. 132685, du 11 septembre.

Électro-aimant multiple, dit *bobine multiple*. Baudet et Papigny, à Paris, rue Saint-Victor, 90. B. 133255, du 20 octobre.

Électro-motographe. Système perfectionné. Bailey, représenté par Armengaud jeune. B. 132155, du 8 août.

Émaillage. Perfectionnements dans le procédé de l'émaillage des ouvrages en fonte de fer. Henzel et Broz, représentés par Leblanc et Pagès. B. 131767, du 16 juillet.

Émaillage (système d') ayant pour objet d'obtenir, sur le fer, des émaux reproduisant les différentes espèces de marbre, quelle qu'en soit la couleur, en appliquant les procédés en usage dans les fabriques de porcelaine et de faïence. Moll, représenté par Labarthe, élisant domicile chez Toisoul, à Charleville (Ardennes). B. 128496, du 30 janvier.

Empois nouveau, dit *lustrine alsacienne.* Heidingsfeld, représenté par Armengaud jeune. B. 131883, du 22 juillet.

Empois pour empeser le linge et son mode d'application. *The American Landry Company,* Société représentée par Blétry frères. B. 133162, du 14 octobre.

Encaustique parfumé. Sourigues, rue Thomas, 77, à Marseille. B. 132409, du 25 août.

Encollage des fils textiles. Perfectionnements. Imbs, représenté par Desnos. B. 128282, du 2 janvier. Additions du 7 février, du 13 février, du 1er mars.

Encre noire à imprimer, pouvant également servir de couche caustique ou de vernis dans la zincographie. Gunther, représenté par Leblanc et Pagès. B. 133676, du 15 novembre.

Encre à imprimer (nouvelle). Wilhem et Rohnstadt, représentés par Bardin. B. 134281, du 24 décembre.

Enduit destiné à remplacer le plâtre, dit *enduit romain.* Barrière, rue de Lerme, 65, à Bordeaux (Gironde). B. 129881, du 25 mars.

Enduit lumineux poli-hydrofuge et ses applications variées à tous objets. Nemitz, représenté par Desnos. B. 132074, du 2 août.

Enduit franco-japonais, pour la conservation des tissus. Honorat fils aîné, boulevard du Pont-Vieux, 2, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 131469, du 30 juin.

Enduit applicable à tous revêtements et imitant particulièrement la pierre appareillée et jointoyée au mortier. Guérin, représenté par Desnos. B. 132535, du 27 août.

Engrais applicable à toutes les cultures et plus spécialement aux végétaux attaqués par les parasites animaux ou végétaux. De Molon, à Paris, rue du Cirque, 3. B. 128388, du 10 janvier.

Engrais insecticide pour la destruction du phylloxera, dit *naphtate potassique perfectionné.* Serpin et Varlot, à Paris, rue de Courcelles, 114. B. 128621, du 24 janvier.

Engrais dit *engrais guano-mixto-antiphylloxérique.* Llobet fils, Grande-Rue-Saint-Jacques, 12, à Perpignan (Pyrénées-Orientales). B. 128875, du 20 février.

Engrais de poisson. Fabrication. Laureau, représenté par Armengaud jeune. B. 129079, du 11 février.

Engrais. Perfectionnements apportés dans leur production. Brown, représenté par Armengaud aîné. B. 129844, du 29 mars.

Engrais à base de vinasse. Violette, représenté par Sée. B. 129924, du 11 avril.

Engrais à base de suin. Violette, représenté par Sée. B. 129925, du 11 avril.

Engrais de résidu de mélasses. Perfectionnements dans la fabrication. Ernst, représenté par Sautter. B. 130000, du 7 avril.

Engrais liquide intensif et insecticide pour combattre le phylloxera et autres insectes parasites. Bernaud et Clolus, représentés par Faugé. B. 130061, du 8 avril.

Engrais. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Dior frères, représentés par Armengaud aîné. B. 130351, du 26 avril. Addition du 25 septembre.

Engrais insecticide (genre d'). Lesens marquis de Morsan et Borel, représentés par Desnos. B. 131278, du 18 juin.

Engrais (genre d'). Lesens marquis de Morsan et Borel, représentés par Desnos. B. 131279, du 18 juin. Addition du 8 juillet.

Engrais. Perfectionnements apportés à leur fabrication. *Société des manufactures de glaces et produits chimiques de Saint-Gobain,* etc., représentée par Armengaud aîné. B. 131506, du 30 juin.

Engrais contre le phylloxera. Fourcade, à Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne). B. 131817, du 18 juillet.

Engrais animal. Devaux, Melun (Seine-et-Marne). B. 132165, du 9 août.

Engrais. Procédé et fabrication au moyen des urines fraîches, dit *engrais urique.* Brullé, élisant domicile chez le sieur Duhomme, à Paris, B. Saint-Michel, 39. B. 132423, du 27 août.

Engrais dit *phospho-organique.* De Molon, à Paris, rue du Cirque, 3. B. 132668, du 10 septembre. Addition du 6 octobre.

Engrais chimique antiphylloxérique. Composition et application. Lodès, représenté par Casalonga. B. 132736, du 16 septembre.

Engrais. Procédé relatif à la conversion du feldspath à base de potasse ou des roches cristallines potassiques en engrais complémentaire ou produit commercial applicable à l'agriculture. Gindre, représenté par Lockert, à Paris, boulevard Voltaire, 48. B. 132762, du 18 septembre.

Engrais insecticide. Fumure antiphylloxérique. Lasserre, à Paris, rue Saint-Honoré, 342. B. 132834, du 23 septembre.

Engrais liquide antiphylloxérique. Laussignot et Lavigne, avenue de Pezenas, Béziers (Hérault). B. 133263, du 21 août.

Engrais (Poudre d') insecticide propre à détruire le phylloxéra et régénérer les vignes malades. Puel (dame), à Mailhac (Aude). B. 133344, du 25 octobre.

Engrais. Procédé de dessiccation et de conversion en engrais des déchets de poissons, détritus d'équarrissage, etc. Lagillardacé, représenté par Armengaud jeune. B. 133656, du 14 novembre.

Engrais désigné sous le nom de *Feldspath,* engrais phosphatique, ou de feldspath, engrais fluo-phosphatique. Lange et Gindre, représentés par Lockert, à Paris, rue Oberkampf, 35. B. 134038, du 9 décembre.

Engrais artificiels et produits ammoniacaux. Procédé perfectionné. Botton et Wanklin, représentés par Armengaud aîné. B. anglais 134236, du 19 décembre.

Enlevage coloré par impression. Savigny, représenté par Bachelu. B. 132850, du 25 septembre.

Épaillage sans acide, par les tartrates alcalins, de toutes matières textiles animales ou végétales en tout état, s'appliquant sur tissu aussi bien avant dégraissage qu'après, également avant comme après teinture, sans altérations de matières et de couleurs. Plantrou et Holden, représentés par Brandon. B. 129307, du 26 février.

Épaillage chimique des tissus neufs en laine peignée et cardée. Procédé. Rottier, représenté par Weil. B. 130611, du 12 mai.

Éponge. Fabrication d'une nouvelle éponge. Girard, rue Chevallier, 7, à Levallois-Perret (Seine). B. 132529, du 26 août.

Éponges artificielles et métiers servant à leur fabrication. Neveu, représenté par Armengaud aîné. B. 133785, du 23 novembre.

Éponge textile dite : *éponge américaine.* Derome (dame veuve), représentée par Desnos. B. 133868, du 27 novembre.

Épurateur nouveau à densité. De Montgolfier, représenté par Desnos. B. 134108, du 12 décembre.

Épuration des corps gras. Procédé et appareils. Combret, à Paris, avenue de l'Observatoire, 11. B. 132669, du 21 juillet.

Essence d'amandes amères. Perfectionnements dans sa fabrication et dans celle de l'anhydride benzoïque et de l'acide benzoïque. Jenssen, représenté par Bletry frères. B. 129220, du 20 février.

Étamage à froid et à chaud pour tous métaux. Procédé. De Buyer, Scey-sur-Saône (Haute-Saône). B. 132507, du 22 juillet.

Étoffes. Appareil destiné au flambage et au grillage des étoffes, à feu nu et à la plaque, au moyen du gaz et de l'air comprimé. Wiesnegg, représenté par Michel, à Paris, rue Gay-Lussac, 64. B. 129408, du 5 mars.

Étuve à circulation d'air. Dupont-Maury, représenté par Yollant, à Paris, boulevard Magenta, 60. B. 128729, du 29 janvier.

Étuves. Perfectionnements. L'Hoste, représenté par Armengaud aîné. B. 130122, du 12 avril.

Explosions dans les chaudières à vapeur. Moyen de les prévenir. Lawson, représenté par Desnos. B. 134049, du 9 décembre.

Extincteur d'incendie. Beduvé, représenté par Constant, rue du Molinel, 21, à Lille. B. 128334, du 17 janvier.

Extinction des incendies. Appareil et liquide annihilateur. Bernheim, représenté par Dumas. B. 130874, du 28 mai.

Extrait de châtaignier. Mode de traitement. Koch, représenté par Armengaud jeune. B. 129080, du 11 février.

Extrait de bois de châtaignier. Procédé perfectionné de fabrication. Koch, représenté par Armengaud jeune. B. 129948, du 3 avril.

Extrait de viande solidifié incorporé dans des tablettes de chocolat. Fabre, rue Sainte-Catherine, 137, à Bordeaux. B. 129931, du 11 avril.

Extraits de consommé destinés à l'alimentation. Fabrication. Pascal, Grande rue du Caire, 86, à Lyon (Rhône). B. 134061, du 4 décembre.

## F

Fer. Perfectionnements dans la fabrication du fer et les appareils employés. Pettitt, représenté par Armengaud jeune. B. 128307, du 4 janvier.

Fer. Procédé de fabrication de fer homogène fondu et de l'acier fondu dans le convertisseur Bessemer par l'emploi de la fonte phosphoreuse. Osann, représenté par Armengaud jeune. B. 130087, du 9 avril.

Fer. Perfectionnements dans le traitement des composés ferrugineux. Frykman, à Paris, rue Scribe, 2. B. 130102, du 10 juillet. Addition du 9 juillet.

Fer. Procédé de puddlage ayant pour objet la diminution de la teneur en phosphore du fer puddlé. Karcher et Westermann (société), représentée par Armengaud aîné. B. 130147, du 15 avril.

Fer. Production industrielle sur le fer, la fonte de fer et l'acier, d'une couche adhérente d'oxyde magnétique les préservant de la rouille. Cavellier, représenté par Brocard. B. 130199, du 25 avril.

Fer. Perfectionnements dans la fabrication du fer ou de l'acier fondus par grandes quantités, au four régénérateur à gaz, au moyen des fontes phosphoreuses, en se servant d'un procédé de déphosphoration basé sur l'introduction ou l'insufflation de réactifs en poudre fine dans l'intérieur du bain de métal. Wurtenberger, représenté par Barrault. B. 131074, du 6 juin. Addition du 9 août.

Fer. Perfectionnements dans la fabrication du fer malléable et de l'acier et dans la préparation des matières pour la construction des fourneaux et autres appareils employés dans ce but. Claus, représenté par Armengaud jeune. B. 131664, du 9 juillet.

Fer et acier. Perfectionnements dans leur fabrication. Wilks et Howson, représentés par Mennons jeune. B. 130205, du 18 avril.

Fer et acier. Nouvelle méthode pour leur production directe des meilleures qualités, même de minerais impurs et sans passer, comme jusqu'ici, par le procédé intermédiaire de la fonte, y compris, en outre, un procédé pour la séparation de minéraux, réunis mécaniquement, ainsi qu'une méthode pour l'oxydation ou le grillage de matières pulvérulentes. Gussander, représenté par Gudmann. B. 132148, du 8 août.

Fer et acier. Sa fabrication. Dering, représenté par Sautter. B. anglais 132194, du 11 août. Addition 3 décembre.

Ferro-phosphore. Fabrication et emploi de ce métal. Société dite : *Horder Bergwerks und Huntenverrein*, représentée par Barrault. B. 133541, du 5 novembre.

Fermentation alcoolique. Perfectionnements dans la fermentation alcoolique considérée comme culture de ferment actif et applications aux arts qui produisent les boissons fermentées, l'alcool, la levûre, etc. Dubrunfaut, représenté par Cuisinier, à Paris, ruelle des Meuniers, 65. B. 129353, du 1er mars.

Fermentations. Application nouvelle permettant d'empêcher ou d'arrêter les fermentations dans les matières organiques liquides ou solides. Marix, représenté par Mérian, à Paris, rue de la Chaussée-d'Antin, 22. B. 129508, du 11 mars.

Fils télégraphiques. Composés perfectionnés ou combinaison d'ingrédients pour isoler et enduire les fils télégraphiques sous-marins et au-dessus du sol. Wilkinson, représenté par Meslin-Boffard. B. anglais 132902, du 30 août.

Filtrage des liquides (Appareil de). Doumet et Fiblas, à Paris, 9 et 11, rue de Crimée. B. 132576, du 4 septembre.

Filtre universel. Cayère, représenté par Brocard. B. 129670, du 25 mars.

Filtre. Améliorations aux filtres à fer spongieux. Bischot, représenté par Armengaud jeune. B. 131663, du 9 juillet.

Filtre perfectionné, dit : *filtre à grillage*. Kroog, représenté par Brandon. B. 132761, du 18 septembre. Addition du 17 décembre.

Filtre en bois poreux. De Beynard, à Paris, rue de l'Étoile, 12. B. 133482, du 3 novembre.

Filtres. Système et moyens nouveaux de filtration. Le Docte, représenté par Barrault. B. 133608, du 11 novembre.

Filtres-presses. Perfectionnements. Kroog, représenté par Brandon. B. 133754, du 20 novembre.

Fixage (Système de) applicable à tous les tissus. Houpin, chez les sieurs Tulpin frères, rue du Pré-de-la-Bataille, 15, à Rouen. B. 133743, du 24 novembre.

Flanelle hygiénique et irrétrécissable. Cornet, à Paris, rue Meslay, 4. B. 132478, du 1er septembre.

Fontaine de Héron perfectionnée, dite : *jet d'eau de salon*. Ludwig, représenté par Desnos. B. 128742, du 29 janvier.

Fontes. Perfectionnements apportés à la fabrication des fontes améliorées, permettant l'obtention des laitiers ou résidus propres à la fabrication du verre. Le Blanc (les sieurs), représentés par Barrault. B. 129071, du 11 février.

Fontes. Perfectionnements dans leur traitement. Harmet, représenté par Sautter. B. 129111, du 13 février.

Fonte. Système combiné de procédés et appareils pour la transformation de la fonte, en vue de la fabrication d'un fer spécial à grain et homogène, sans passer par le puddlage. Martin et Cordier, représentés par Albert Cahen. B. 129615, du 15 mars. Addition du 17 juin.

Fontes. Procédé de purification. Ponsard, représenté par Desnos. B. 130458, du 3 mai.

Fonte. Procédé de puddlage favorisant l'épuration de la fonte. Lemut, représenté par Armengaud jeune. B. 130626, du 12 mai.

Fontes. Leur épuration dans le convertisseur. Harmet, représenté par Sautter. B. 132038, du 31 juillet.

Fontes de toute espèce. Stein, représenté par Dumas. B. 132272, du 16 août. Perfectionnements apportés dans la fabrication.

Fontes de fer. Procédé pour éliminer le phosphore par l'intervention d'une quantité proportionnelle de silicium. Garnier, à Paris, place de Laborde, 6. B. 131622, du 5 juillet.

Fontes phosphoreuses. Méthodes de traitement pour l'obtention de l'acier fondu. Damour, représenté par Dumas. B. 130463, du 3 mai

Fontes phosphoreuses. Leur déphosphoration pour la production du fer fin, de l'acier naturel et de l'acier fondu. Lencauchez, représenté par Dumas. B. 132589, du 4 septembre.

Fontes phosphoreuses. Procédé de déphosphoration au puddlage à l'aide d'un appareil à réchauffer les matières épurantes. Birrenbach et Rémandry, représentés par Armengaud jeune. B. 133586, du 8 novembre.

Fontes phosphoreuses. Procédé de déphosphoration et de désulfuration des fontes, fers et aciers dans les hauts fourneaux, fours et autres appareils fondant ou transformant ce métal par injection avec suppression du spiegelisen. Dupriez, à Meyrannes (Gard). B. 133573, du 12 novembre.

Fonte émaillée. Perfectionnements dans la fabrication des objets en fonte émaillée. Quinby et Baldwin, représentés par Armengaud jeune. B. 129623, du 15 mars.

Force motrice spécialement pour la rotation des machines magnéto-électriques employées à l'éclairage. Moyens et apppareils perfectionnés pour la produire. Rogers, représenté par Meslin-Boffard. B. 134304, du 26 décembre.

Four tournant continu perfectionné pour la révivification du noir animal, la fabrication du gaz, la calcination des os, minerais, etc. Ruelle, représenté par Faugé. B. 129276, du 22 février.

Four (Système de) pour la cuisson des crayons électriques et autres produits. Fabert, représenté par Desnos. B. 133343, du 24 octobre.

Froid. Moyens et appareils de production économique du froid et applications nouvelles. Armengaud aîné père, à Paris, rue Saint-Sébastien, 45. B. 129315, du 27 février.

Fromages. Nouveau procédé de traitements. Van de Water, représenté par Barrault. B. 133836, du 25 novembre.

Fumier. Perfectionnements dans son traitement en vue d'en obtenir des produits séparés. Cobley, représenté par Armengaud jeune. B. 132691, du 11 septembre.

## G

Galvanisation. Fabrication de bijouterie en verre, émail ou métal, ainsi que de celle d'autres articles au moyen de la galvanisation. Veit et Nelson, représentés par Desnos. B. 134150, du 15 décembre.

Galvanomètre à indications instantanées. Société des ateliers Ruhmkorff, représentée par Armengaud jeune. B. 133473, du 31 octobre.

Galvanoplastie (Procédé de). Bonaz, à Oyonnax (Ain). B. 130700, du 21 mai.

Gaz d'éclairage. Perfectionnements dans les moyens d'empêcher l'évaporation et la congélation dans les compteurs à gaz et autres appareils. Stainton, représenté par Dufrené. B. 128842, du 3 février.

Gaz. Perfectionnements dans les appareils de fabrication. Hodges, représenté par Desnos. B. 129711, du 21 mars.

Gaz. Perfectionnements à l'effet de purifier le gaz d'éclairage et d'augmenter la puissance de lumière. Lugo, représenté par Meslin-Boffard. B. 130148, du 15 avril.

Gaz. Emploi des vapeurs de naphtaline à leur carburation. Beghin, représenté par Bonneville. B. 130229, du 21 avril.

Gaz dit *gaz français*. Aube, rue des Saints-Pères, 27. B. 130401, du 30 avril. Addition des 5 mai et 5 juin.

Gaz. Perfectionnements dans le traitement et dans les appareils employés. Ripley, représenté par Sautter. B. 130575, du 9 mai.

Gaz. Système ayant pour but d'augmenter son pouvoir éclairant. Aube, à Paris, boulevard des Italiens, 6. B. 132060, du 2 août. Addition du 7 août.

Gaz. Perfectionnements dans les appareils employés pour sa fabrication. Wilson, réprésenté par Armengaud jeune. B. 132408, du 25 août.

Gaz. Perfectionnements dans la fabrication. Rowland et Isbel, représentés par Dumas. B. 132447, du 28 août.

Gaz. Appareil perfectionné pour la fabrication et perfectionnements dans la fabrication du gaz d'éclairage. Dwight, représenté par Bonneville. B. 133945, du 2 décembre.

Gaz. Perfectionnements dans la méthode et dans les appareils pour le fabriquer et produire. Arbuthnot, représenté par Dufrené. B. 133063, du 9 octobre.

Gaz. Nouveau procédé pour le produire. Riebeck, représenté par Barrault. B. 133083, du 10 octobre.

Gaz. Système de nouveaux moyens d'enrichir les gaz avant de les employer. Forquenot. B. 133488, du 3 novembre.

Gaz. Perfectionnements dans les appareils servant à déterminer la mesure horaire du gaz consommé par les brûleurs à gaz. Joslin, représenté par Armengaud jeune. B. 134342, du 27 décembre.

Gaz. Perfectionnements aux régulateurs de consommation de ce gaz. Flürscheins, représenté par Barrault. B. 133789, du 22 novembre.

Gaz inflammables. Perfectionnements dans les moyens et appareils pour révéler leur présence et les proportions. Young, représenté par Dufrené. B. 130403, du 30 avril.

Gaz. Production du gaz hydrocarbone pour augmenter le pouvoir éclairant du gaz de houille et autres. Cohné, représenté par Bonneville. B. 131437, du 26 juin.

Gaz éclairants. Perfectionnements dans leur fabrication et dans l'utilisation des produits dérivés pour divers usages utiles. Alkins, représenté par Desnos. B. 132115, du 6 août.

Gaz hydrogène carburé pour l'éclairage. Perfectionnements aux appareils servant à sa production ainsi qu'au mode de leur installation. Schoff, représenté par Armengaud jeune. B. 132496, du 2 septembre.

Gaz mixte. Procédé et appareil pour sa préparation. Humbert et Remond (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 133567, du 7 novembre.

Gaz. Procédé pour établir du gaz combustible peu azoté et appareils perfectionnés pour sa fabrication. Haug, représenté par Bauer et Comp. B. 133733, du 19 novembre.

Gaz. Méthode et outillage propres à la fabrication domestique d'un gaz d'éclairage. Fayet, représenté par Rombi. B. 133808, du 21 octobre.

Gaz. Système d'appareil à un seul foyer pour la génération d'un gaz d'éclairage par la combinaison à pressions et à température sensiblement égales de l'hydrogène et des hydrocarbures. Dehaynin, représenté par Albert Cahen. B. 133872, du 27 novembre.

Gaz d'éclairage. Réunion d'appareils formant une usine portative à gaz éclairant. Dubouis et Sadot, rue Vendôme, 1 et rue de Sully, 114, à Lyon. B. 134318, du 14 novembre.

Gazogènes. Perfectionnements apportés dans la disposition. Krupp, représenté par Bender. B. 131919. Addition du 20 décembre.

Gazogène populaire, économique et universel ou appareil permettant à chacun de fabriquer instantanément son gaz d'éclairage. Smyers, représenté par Desnos. B. 132677, du 10 septembre. Addition du 29 septembre.

Gélatine. Son extraction des varechs et des algues marines. Hassel, représenté par Gudmann. B. 129231, du 21 février.

Gélatine destinée à la désincrustation des machines à vapeur. Lescuyer, à Paris, rue des Lyannes, 23. B. 131131, du 9 juin.

Gélatine molle. Emploi et utilisation de nouvelles matières dans la fabrication de ce nouveau produit. Batiele, représenté par Faugé. B. 133674, du 15 novembre.

Glace. Appareil de poche à fabriquer la glace. Montenat, rue Joquelet, 7, à Paris. B. 128806, du 31 janvier.

Glaces. Système de préservation de l'argenture des glaces. Société des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, représentée par Dumas. B. 131736, du 14 juillet.

Glace transparente. Perfectionnements dans les machines ou appareils à produire la glace transparente. Skene, représenté par Brandon. B. anglais 132874, du 25 septembre.

Glace transparente. Procédé nouveau pour l'obtenir artificiellement. Société anonyme des glacières de Paris, représentée par Barrault. B. 133646, du 14 novembre.

Glace. Perfectionnements dans la fabrication ainsi que dans les appareils employés à cet effet. Mackay, représenté par Brandon. B. 133755, du 20 novembre.

Globes (Système de) ou verres d'éclairage transparents à surface ondulées dits : *verres ou globes soleils*, à Paris, représenté par Flament, rue d'Hauteville, 94. B. 129156, du 17 février.

Glutens. Extraction ou séparation des glutens et de l'amidon par un procédé chimico-mécanique. Pau fils aîné, rue Thiers, 14, à Marseille. B. 128487, du 28 janvier. Addition du 23 mai.

Glycérine. Appareil pour l'extraire des matières grasses. Kuchne, Eising, Ulrich et Dyckhoff, représentés par Dumas. B. 131185, du 12 juin.

Glycérine. Son extraction des lessives savonneuses. Thomas, Fuller et King, représentés par Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. B. 132939, du 29 septembre.

Gomme à effacer. Fabrication d'un genre de gomme. Hardtmuth (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 132909, du 26 septembre.

Goniographe. Boussole autométrique. Cœuret, à Paris, rue Monsieur-le-Prince, 62. B. 128708, du 29 janvier.

Graisses et huiles végétales ou animales. Procédé de neutralisation et d'épuration de ces corps destinés aux usages domestiques et industriels. Rosier, rue Sainte-Victoire, 9, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 128678, du 10 février.

Graisses et huiles lubrifiantes (Perfectionnement dans la fabrication des) au moyen des résidus de pétrole. Crane et Moir, représentés par Desnos. B. 133880, du 28 novembre.

Graphite. Son utilisation sous forme de baguette pour l'obtention de la lumière électrique. Thenard, à la Ferté, commune de Saint-Ambreuil (Saône-et-Loire). B. 132657, du 11 septembre.

Gravure photographique dite : *typo-photographique*. Lenoir, représenté par Armengand aîné. B. 129317, du 27 février.

Gravure. Application d'un procédé de gravure désigné sous le nom de *diaphonotypie*. Salières, Carcassonne (Aude). B. 130269, du 12 avril.

Gravure par le sable. Procédé pour produire une couche préservatrice sur des plaques de verre, glaces, bois, métal, etc., destinées à être gravées par le soufflet à sable. Bricoult, représenté par Bonneville. B. 132083, du 4 août.

Gravure photochimique reproduisant directement et sans retouches les tailles nécessaires pour l'obtention d'une gravure destinée à l'impression. Viau, représenté par Desnos. B. 132541, du 28 août.

Gravure sur verre, cristal et métaux, à l'aide de la photographie. Nouveau procédé. Scotellari, représenté par Armengaud jeune. B. 134075, du 10 décembre.

Grapho-peinture, consistant à donner aux bois communs l'apparence des bois riches des îles. Procédé. Ardoin, à Paris, rue Cler, 41. B. 132533, du 27 août.

Gyrophone perfectionné. Wier, représenté par Bletry frères. Brevet anglais, n° 129506, du 6 septembre.

## H

Houblon. Procédé de séchage, desséchage et conservation des houblons sans l'emploi du soufre. Sulzberger, représenté par Armengaud aîné. B. 128754, du 30 janvier.

Houblon. Procédé et moyen de conservation. Meyer-Laitem, représenté par Bonneville. B. 134269, du 23 décembre.

Houblons. Procédé perfectionné pour le traitement et la conservation des houblons. Naumann et Pohl, représentés par Armengaud jeune. Brevet anglais 131350, du 21 juin.

Huile. Appareil pour l'extraction, par le sulfure de carbone, de l'huile des graines, tourteaux, grignons, etc

Guitton, représenté par Desnos. B. 128853 du 3 février.

Huile. Appareil spécial pour l'extraction des huiles des graines oléagineuses par le sulfure de carbone. Deiss, à Salon (Bouches-du-Rhône). B. 129084, du 8 mars.

Huile végétale. Cockshott, représenté par Dufrené. B. 129181, du 19 février.

Huiles. Transformation des huiles et graisses quelconques en huile ou graisse phénico-camphrée, au dosage de 1 à 50 et 90 pour 100 de camphre, et en huile ou graisse camphro-phénique, au dosage de 1 à 50 et 90 pour 100 d'acide phénique. De Werchin, à Meslay (Loir-et-Cher). B 129251, du 12 mars.

Huiles. Procédé de fabrication de la linoléine de l'huile de lin et des produits analogues provenant des huiles grasses siccatives. Pommerer, représenté par Dumas. B. 130544, du 8 mai.

Huiles. Essai des huiles, d'après leur degré d'oxydabilité. Gérardin, à Paris, rue d'Assas, 78. B. 130567, du 8 mai.

Huiles. Méthode d'épuration des huiles végétales, animales et minérales par les réducteurs. Chaudet, rue Saint-Julien, 119, à Rouen (Seine-Inférieure). B. 131283, du 21 juin.

Huiles. Procédé pour extraire et épurer les huiles du goudron des bois durs, spécialement des groupes de phénols biacides ou polyacides, et pour transformer ces huiles de goudron en principes colorants appelés *acide eupithonique* ou en sels de cet acide, ou encore en principes colorants analogues à ceux qui proviennent de l'acide eupithonique par substitution. Gottheil, représenté par Bauer et Comp. B. 131607, du 5 juillet.

Huiles. Méthode de séparation des huiles lourdes et légères dans la distillation des schistes, Decitre, élisant domicile chez les sieurs Clair frères. B. 131760, du 19 juillet.

Huiles. Appareil pour filtrer toute qualité d'huiles, y compris leurs lies, sans faire usage de coton ou autre matière laineuse. Icard et Farasano, rue Segurane, 26, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 131947, du 29 mai.

Huile. Procédé de fabrication de l'huile vierge et pure d'olive et autres huiles extraites de l'olive. Gourrier et Boursier, à Paris-Auteuil, rue La Fontaine, 100. B. 132949, du 30 septembre.

Huiles. Purification et bonification des huiles. Seytre, rue de la Coutellerie, 49, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 134189, du 17 décembre.

Huiles essentielles contenues dans les fruits et leurs écorces, racines, peaux, zestes et feuilles. Leur extraction. Tréfouel, rue Bernardin-de-Saint-Pierre, 7, Le Havre (Seine-Inférieure). B. 131454, du 30 juin.

Huiles et vernis. Système de fabrication. Gray, représenté par Dumas. B. 134274, du 23 décembre.

Huilomètre centésimal. Eybert, rue Emmanuel-Philibert, 20, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 133458, du 30 octobre.

Huîtres. Perfectionnements aux procédés de conservation et au produit qui en résulte, dit *gelée d'huîtres*. Loring, représenté par Armengaud aîné. B. 131692, du 11 juillet.

Hydro-carbures. Perfectionnements dans leur production. Tels que benzol, toluène, xylène, naphtaline, anthracène et leurs homologues propres à la fabrication des couleurs. Domeier, représenté par Desnos. B. 132353, du 21 août. Addition du 3 septembre.

Hydrocarbures. Nouveau procédé et moyens perfectionnés d'utilisation des hydrocarbures, pour machines à explosion, éclairage, etc. Société des moteurs. Lambrigot, représentée par Barrault. B. 134204, du 17 décembre.

Hydro oxyde de carbone. Appareil pour la fabrication industrielle par l'introduction directe du protoxyde d'hydrogène liquide. Dehaynin, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Honoré, 76. B. 129887, du 1er avril.

Illuminateurs (système d') électriques pour éclairer directement et visiter les organes creux de l'intérieur d'un corps humain ou animal. Nitze, représenté par Armengaud jeune. B. 128977, du 17 janvier.

Imperméabilisation des tissus, cuirs, papiers, cordages, fils, etc. Huleux et Dreyffus, représentés par Dumas. B. 128735, du 29 janvier.

Imperméabilisation des corps poreux. D'Eshougues, représenté par Desnos. B. 132313, du 19 août. Addition du 8 novembre.

Imperméabilisation des peaux et tannés. Procédé. Trenk, représenté par Armengaud jeune. B. 129516, du 11 mars.

Impression en couleurs sur les chaînes en fil de lin servant à la confection des tissus pour linge de table. Gleizes, à Paris, boulevard Bonne-Nouvelle, 42. B. 128449, du 15 janvier.

Impressions des couleurs d'or, d'argent et de bronze sur des tapisseries et des étoffes. Wohlfarth, représenté par Bauer et Comp. B. 128641, du 25 janvier.

Impression des ors, bronzes et brocarts de couleurs, employés pour les impressions de papiers peints, appliqués à l'étoffe. Pelletier et Voland, représentés par Desnos. B. 132862, du 24 septembre.

Impression en plusieurs couleurs simultanées. Lachaussois, Fresné et Rouge, représentés par Armengaud jeune. B. 133169, du 14 octobre.

Impression en couleurs sur tissus et autres matières, permettant l'impression d'un nombre quelconque de couleurs en une seule opération. Mourlot fils, à Paris, rue Montorgueil, 47. B. 133310, du 23 octobre.

Incombustibilité des coffres-forts. Procédés et moyens de l'augmenter. Paublan, représenté par Bletry frères. B. 128748, du 29 janvier.

Incrustation des générateurs à vapeur. Produit destiné à la prévenir. Borsus, représenté par Desnos. B. 132862, du 24 septembre.

Indicateurs magnétiques. Perfectionnements apportés. Lethuillier et Pinel, représentés par Armengaud aîné. B. 134261, du 22 décembre.

Insectes. Procédé de destruction. Forge, représenté par Dumas. B. 130294, du 24 avril.

Insecticide nouveau, appelé *soufre ferro-calcique, créophénique*. Landel, à Puisserguier (Hérault). B. 129838, du 5 avril.

Insecticide Sednal, ayant la propriété de détruire à la fois l'oïdium et les insectes ampélophages, tels que la pyrale, l'altise, la gribouri, l'attelabe, la cochylis, etc. Saltré, à Cette (Hérault). B. 129915, du du 9 avril.

Insecticide dit *chassemites du Liban*. Produit. Bellavoine, représenté par Desnos. B. 130515, du 6 mai.

Insufflateur servant à projeter les poudres parfumées et autres. Desson, représenté par Desnos. B. 130279, du 23 avril.

Instruments de précision. Perfectionnements. Hue, représenté par Leblanc et Pagès. B. 131788, du 17 juillet.

Iode. Extraction de l'iode d'un liquide quelconque et notamment des jus ou solutions de varechs. Levasseur, au Conquet (Finistère). B, 128864, du 21 février.

Iode. Procédé d'extraction directe de l'iode des fucus (varechs et goémons). Jullien, représenté par Armengaud jeune. B. 133996, du 5 décembre.

Isolant électrique ou gutta-percha française. Mourlot fils, à Paris, rue Montorgueil, 47. B. 133310, du 23 octobre.

Jus. Méthode de purification des jus de betteraves et d'autres jus de végétaux contenant du sucre, et d'élimination des matières analogues à la pectine et des solutions de sels inorganiques, au moyen de la magnésie hydratée. Rümpler, représenté par Armengaud aîné. B. 131028, du 4 juin.

Jus sucrés. Application du bisulfite de chaux à la décoloration et à la défécation des jus sucrés, sirops, glucoses etc. Labarre, représenté par Desnos. B. 128438, du 3 janvier.

Jus de betteraves. Procédé d'obtention du sucre du jus de betteraves et du vesou, ainsi que de la mélasse et autres résidus, avec révivification de l'alumine ayant servi à ladite obtention du sucre. Lœwig, représenté par Barrault. B. 129641, du 17 mars.

Jus de betteraves. Méthode d'extraction. Camus, à Paris, rue d'Albouy, 9. B. 131008, du 3 juin.

Jus de betteraves. Son extraction par macération. Champonnois, représenté par Armengaud aîné. B. 132035, du 31 juillet.

Jus de betteraves. Sa purification. Vibrans, représenté par Sée. B. 132168, du 13 août.

Jus de betteraves. Méthode de filtrage dans la fabrication du sucre. Licht, représenté par Dumas. B. 132712, du 13 septembre.

Jus de betteraves. Procédé de clarification et de décoloration des jus et des sirops. Mouvet, représenté par Armengaud jeune. B. 132864, du 24 septembre.

Jus sucrés. Système d'épuration. Wackernie et Rousseau, représentés par Bertin, rue du Faubourg-de-Reims, 1, à Soissons (Aisne). B. 133289, du 22 octobre.

Jus sucrés. Procédé de filtration et de clarification. Beauvillain, à Saint-Denis (Ile de la Réunion). B. 134154, du 3 mars.

Jus. Purification mécanique de certains jus. Licht, représenté par Buss. B. 133877, du 28 novembre.

Jus. Perfectionnements dans le traitement des jus du sucre. Licht, *idem*. B. 133895, du 29 novembre.

Jus de la pomme et de la poire. Concentration, avant toute fermentation, de ces jus pour être convertis par la suite en cidres et poirés. Lepec, à Paris, rue Bonaparte, 13. B. 129633, du 17 mars.

Jus de viande. Presse spéciale pour l'extraire. Drevelle, représenté par Armengaud jeune. B. 133180, du 15 octobre.

Jute. Application du jute traité par les permaganates alcalins ou alcalino terreux, à la fabrication de mèches. Berard, rue Saint-Savournin, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 132295, du 14 août.

Laines. Désuintage, lavage et blanchiment des laines brutes ou travaillées par lessivage méthodique avec des hydrocarbures ou autres produits analogues, et reconstitution continue de ces produits. Bertèche, à Saint-Amand-les-Eaux (Nord). B. 131819, du 22 juillet. Addition du 18 octobre.

Laines. Décomposition des eaux de désuintage des laines, et extraction des corps gras et de la potasse caustique de ces liquides. Bertèche, à Saint-Amand-les-Eaux (Nord). B. 132623, du 9 septembre.

Lait. Système de séparation de la crème du lait, par la force centrifuge. Lefeldt et Lentsch (société), représentée par Armengaud jeune. B. 128351, du 7 janvier.

Lait condensé au goudron. Dunant, représenté par Bletry frères. B. 130672, du 15 mai.

Lait. Pot-appareil conservant le lait, dit *conservateur J. Famber*. Famber, à Paris, rue Alibert, 22. B. 133800, du 16 septembre.

Lampes de tous genres. Nouveau système d'alimentation de l'air nécessaire à la combustion de la flamme des lampes brulant des huiles végétales ou minérales. Gillet, représenté par Barrault. B. 132219, du 12 août.

Lampes. Perfectionnements aux lampes à pétrole consistant à fixer la lumière et à empêcher le liquide de se répandre, en cas de chute ou de renversement. Barbey, rue Saint-Denis, nº 9, à Saint-Ouen (Seine). B. 132304, du 19 août.

Lampes. Perfectionnements. Kelly, représenté par Barrault. B. 133758, du 20 novembre.

Lampes de sûreté pour mines. Schwol et Ciechanowiecki, à Paris, rue Mazagran, 11. B. 128296, du 3 janvier.

Lampes à souder ou brûloir à forte flamme. Sencier et Société Mathieu fils, représentés par Armengaud jeune. B. 128385, du 9 janvier.

Lampe chalumeau à souder, à vapeurs d'alcool surchauffé. De Corter, à Paris, rue du Four-Saint-Germain, 52. B. 129939, du 3 avril. Addition du 10 octobre.

Lampe inexplosible (système de) pour pétrole et essences minérales. Lempereur et Bernard (société) représentés par Hebré. B. 130186, du 17 avril.

Lampe à gaz (système de). Muchall, représenté par Hebré. B. 130186, du 17 avril.

Lampe à gaz perfectionnée. Pointe, Cahen et Levy, représentés par Armengaud jeune. B. 131216, du 14 juin.

Lampe à vent, à essence ou autre liquide volatil. Cavasier, représenté par Armengaud jeune. B. 132259, du 14 août.

Lampe-flambeau. Coiffard, représenté par Hebré. B. 133315, du 23 octobre.

Lampe électrique. Somzée, élisant domicile chez Berton. B. 128278, du 2 janvier.

Lampe électrique, à doigt régulateur. Duport, Million, Bredin et Troubat, cours Morand, 6, à Lyon (Rhône). B. 128406, du 25 janvier.

Lampe électrique à arc voltaïque, foyer fixe, et avec réglage automatique par le simple effet des sections différentieltes en rapport avec les densités respectives. Tommasi, à Paris, avenue de Wagram, 50. B. 128431, du 13 janvier.

Lampe électrique perfectionnée et manière de charger cette lampe avec une atmosphère artificielle et production d'un nouveau carbone pour lampes électriques et autres usages électriques. Sawyer et Mann, représentés par Brandon. B. 128672, du 21 novembre 1878. Addition du 15 novembre.

Lampe électrique (système de). Somzée et Gérard, élisant domicile chez Berton. B. 129048, du 10 février.

Lampe électrique. Perfectionnements apportés à la lampe Harrison (modèle de 1857). Ducretet et Comp., à Paris, rue des Feuillantines, 89. B. 129063, du 11 février. Addition du 12 mars.

Lampe électrique à foyer variable ou invariable dans l'espace, à une seule bougie ou crayon. Thévenet, élisant domicile à Paris, au Grand-Hôtel. B. 129215, du 20 février.

Lampe électrique destinée à l'éclairage public ainsi qu'à celui de l'intérieur des maisons et des mines, etc. Congnet, représenté par Barrault. B. 129485, du 8 mars.

Lampe électrique. Perfectionnements dans les régulateurs. Regnard, représenté par Desnos. B. 129692, du 19 mars.

Lampe électrique à incandescence, système dit *lampe éternelle*. Perfectionnements. Fournier, représenté par Desnos. B. 129802, du 26 mars. Addition du 5 mai.

Lampe électrique. Monteillet, à Paris, boulevard Richard-Lenoir, 130. B. 129810, du 27 mars.

Lampe électrique à mouvement différentiel funiculaire. Carron, rue Très-Cloîtres, 21, à Grenoble (Isère). B. 129994, du 15 avril.

Lampe électrique à régulateur (système de). Wilson, représenté par Desnos. B. 130066, du 8 avril.

Lampe électrique, à incandescence. Système Regnier. Perfectionnements. Delahaye, représenté par Desnos. B. 130103, du 11 avril.

Lampe électrique. Perfectionnements et dans les moyens et appareils pour les régler ou les contrôler. Mori et Comp., représenté par Albert Cahen. B. 130383, du 29 avril.

Lampe électrique. Siemens et Halske, représentés par Armengaud aîné. B. 130437, du 2 mai. Addition du 6 septembre.

Lampe électrique. Perfectionnements. Sedlaczek et Wikulill, représentés par Brandon. B. 131152, du 11 juin.

Lampe électrique (lumière électrique). Krupp, représenté par Bender. B. 130959, du 30 mai.

Lampe électrique. Perfectionnements. Hedges, représenté par Armengaud jeune. Brevet anglais n° 131426, du 25 juin.

Lampe électrique (genre de), dite *lampe-révolver*. Tommasi, représenté par Dumas. B. 131840, du 19 juillet.

Lampe électrique. Système perfectionné. Andrews, représenté par Armengaud jeune. Brevet anglais, n° 132024, du 30 juillet.

Lampe électrique. Perfectionnements apportés. Hopkinson, représenté par Armengaud aîné. B. 132171, du 9 août.

Lampe électrique nouvelle. Concornotti, représenté par Armengaud jeune. B. 132221, du 12 août.

Lampe électrique. Perfectionnements. Brush, représenté par Meslin-Boffard. B. 132875, du 25 septembre.

Lampe électrique (système de) à combustion alternative des charbons. Tommasi, représenté par Dumas. B. 132976, du 1er octobre. Additions du 14 octobre et du 7 novembre.

Lampe électrique. Perfectionnements et dans la méthode de fabrication. Edison, représenté par Brandon. B. 133756, du 20 novembre.

Lampe électrique à trois charbons, donnant l'allumage et l'extinction instantanément sans interruption du courant. Ballot, à Paris, boulevard Malesherbes, 136. B. 133979, du 4 décembre.

Lampe électrique Perfectionnements. Andrews, représenté par Armengaud jeune. B. 134073, du 10 décembre.

Lampe électrique. Nouvelles dispositions. Perfectionnements apportés et application industrielle de divers principes de physique à l'éclairage électrique et à la production des courants électriques. Mondos, boulevard Eugène, 47 *bis*, à Neuilly (Seine). B. 134255, du 22 décembre.

Lampe électrique (système de). Lacombe, représenté par Desnos. B. 134285, du 24 décembre.

Lampe électrique. Perfectionnements. Godfrey, représenté par Brandon. Brevet anglais n° 134390, du 31 décembre.

Lampe photo-électrique à charbons circulaires ou courbes. Dubos, représenté par Armengaud jeune. B. 128477, du 16 janvier. Addition du 23 octobre.

Lampe électrique, avec arc voltaïque ou par incandescence. De Mersanne et Bertin, représentés par Desnos. B. 131605, du 5 juillet.

Lavette incorruptible par procédé chimique. Dame veuve Lecoq et Buteau Bernard, rue de l'Industrie (Ile Lacroix), à Rouen (Seine-Inférieure). B. 128945, du 1er mars.

Lessives caustiques. Traitement des soudes par les urines d'écuries, pour les transformer en lessives caustiques. Nast, à Paris, rue de Douai, 41. B. 132034, du 31 juillet. Addition du 21 août.

Levûre. Perfectionnements aux appareils à préserver la levûre de toute détérioration. Love, représenté par Bardin. B. 130520, du 7 mai.

Levûre. Sa production. Bachet, à Paris, avenue des Ternes, 39. B. 132884, du 26 septembre.

Levûre. Procédé pour fabriquer la levûre sèche sans fermentation alcoolique. Rainer, représenté par Brandon. B. 133285, du 21 octobre.

Liqueur comestible dite *nectar des dieux*, avec ou sans fer soluble comme fortifiant. Anthoine et Grouselle, à Paris, rue Saint-Maur, 170. B. 129264, du 22 février.

Liqueur nouvelle, dite *anisette au suc de goudron*. Laffitte et Comp., représentés par Bletry frères. B. 129855, du 20 mars.

Liqueur dite *élixir de Bouloc*. Loubatières (dame), à Moissac (Tarn-et-Garonne). B. 134227 du 18 décembre.

Liqueur héliographique pour sensibiliser le papier Riegel, à Paris, rue des Roses 15, B. 129997, du 7 avril.

Liquides volatils ou très-fluides. Système d'envaisselage. Blye représenté par Desnos. B. 128382, du 9 janvier.

Liquides de densités différentes. Appareil servant à les séparer. Méa, représenté par Brandon. B. 129402, du 5 mars.

Liquide extincteur perfectionné. Zapfle, représenté par Armengaud jeune. B. 131696, du 11 juillet.

Liquide météorifuge. Menard (les sieurs), à Cersay (Deux-Sèvres). B. 133724, du 24 novembre.

Liquide pour retirer le tartre des chaudières à vapeur. Rousseau, à Paris, rue Dautancourt, 20. B. 133749, du 20 novembre.

Liquides. Appareil pour nettoyer, clarifier les liquides, les colorer, les décolorer, les composer, les décomposer et recueillir les matières qu'ils contiennent en suspension ou à l'état de combinaison. Sonolet, cours d'Alsace-Lorraine, 7, à Bordeaux (Gironde). B. 132018, du 4 août.

Liquides en général. Perfectionnements apportés à leur soutirage. Weber, représenté par Armengaud aîné. B. 134043, du 9 décembre.

Liquides gazeux. Procédé pour les filtrer, de manière que les gaz qu'ils renferment restent latents pendant et après la filtration. Ross, représenté par Gudmann. B. 132897, du 26 septembre.

Liquomètre. Instrument servant à doser exactement le degré alcoolique de divers liquides, dit *Liquomètre Émile Deiss*. Mondouis, rue Venture, 16, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 134188, du 17 décembre.

Lumière électrique. Perfectionnements dans la production aussi bien que dans les matières et le mécanisme employés à cet effet. Talleyrand-Périgord de Sagan et Mac-Carty, représentés par Brandon. B. 128473, du 16 janvier.

Lumière électrique et électricité. Moyens perfectionnés de les produire. Varley, représenté par Barrault. Brevet anglais, n° 128706, du 26 novembre 1879.

Lumière électrique. Perfectionnements dans sa production. Jamin, représenté par Armengaud jeune. B. 129310, du 26 février. Addition du 18 juin, du 10 septembre.

Lumière électrique. Système de production à réglage automatique de contact imparfait. Herz et de Fonvielle, représentés par Armengaud jeune. B. 129758, du 24 mars.

Lumière électrique. Perfectionnements dans la production, ainsi que dans les appareils ou mécanisme employés à cet effet. Harding, représenté par Bardon. B. 130188, du 17 avril. Addition du 22 octobre.

Lumière électrique. Perfectionnements dans les réflecteurs et appareils analogues pour la lumière électrique et autres lumières semblables. Vander-Weyde, représenté par Desnos. B. 132162, du 8 août.

Lumière électrique. Appareil perfectionné pour sa production. Bonsfield, représenté par Dumas. B. 132186, du 9 août.

Lumière électrique. Fabrication et application à la production de nouvelles électrodes. Porlier, représenté par Bardon. B. 132258, du 14 août.

Lumière électrique. Perfectionnements aux appareils destinés à la produire. Higgins, Hill et Foulc, représentés par Méresse. B. 132900, du 3 mai.

Lumière électrique. Nouveau système de division. Roguier, représenté par Desnos. B. 133763, du 20 novembre. Addition du 26 décembre.

Lumière électrique. Système répartiteur et uniformisateur avec fixité du point lumineux et rendement pratique plus considérable. Dandigny, à la Tour-du-Pin (Isère). B. 133987, du 6 décembre.

Lumière électrique. Disposition d'application de la lumière électrique au tirage photographique des dessins industriels. Marié, représenté par Armengaud jeune. B. 134378, du 30 décembre.

Lumière. Moyens, procédés et appareils propres à régénérer la lumière. Aron, représenté par Desnos. B. 132919, du 27 septembre.

Lumière artificielle. Procédé de divisibilité. Thevenet, au Grand-Hôtel. B. 129565, du 13 mars.

Lumière artificielle. Moyen perfectionné pour produire de puissantes lumières artificielles à l'usage de la photographie, etc. Alder et Clarke, représentés par Meslin-Boffard. B. 130225, du 19 avril.

## M

Machines dynamo-électriques. Leur emploi à la fabrication de l'aluminium et du magnésium. Berthaut, à Paris, rue de Grenelle-Saint-Germain, 84 *bis*. B. 131448, du 26 juin.

Machines dynamo-électriques à inductions réciproques entre solénoïdes. Société générale d'électricité (procédés Jablochkoff), représentée par Armengaud jeune. B. 132390, du 23 août.

Machines dynamo-électriques. Burgin, représenté par Armengaud aîné. B. 132888, du 26 septembre.

Machines dynamo-électriques d'induction fixe à courants alternatifs. Tihon, représenté par Bachelu. B. 133156, du 14 octobre.

Machines dynamo-électriques à induction complète. L'huillier et Carron, à Grenoble (Isère). B. 134169, du 17 décembre.

Machine dynamo et magnéto-électrique à courant continu sans collecteur, sans frottement et sans commutateur; conversion directe du travail en électricité continue. De Méritens, représenté par Armengaud aîné. B. 133651, du 14 novembre.

Machine électrique à courant alternatif ou redressé. Jablochkoff, représenté par Armengaud jeune. B. 129031, du 8 février.

Machines électro-magnétiques. Leur application à l'aviation. Félix, représenté par Casalonga. B. 129066, du 11 février.

Machine électro-magnétique. Legentil, à Arras (Pas-de-Calais). B. 131936, du 29 juillet.

Machines galva-magnéto et dynamo-électrique. Dubos, représenté par Armengaud jeune. B. 129193, du 19 février.

Machines magnéto-électriques à courant direct interpolaire continu ou alternatif. Thevenet, élisant domicile à Paris, au Grand-Hôtel. B. 129214, du 20 février.

Machines magnéto-électriques (Système Marcel Deprez). Société des ateliers Ruhmkorff, représentée par Armengaud jeune. B. 129311, du 26 février.

Machines magnéto ou dynamo-électriques. Perfectionnements. Ludeke et Thorman, représentés par Bletry frères. B. 129444, du 6 mars.

Machine magnéto-électrique. Tommasi, représenté par Dumas. B. 129762, du 24 mars.

Machine magnéto-électrique. Perfectionnements apportés. Gasseau, élisant domicile chez le sieur Charles de Montblanc, à Paris, rue Tivoli, 8. B. 131315, du 20 juin.

Machine magnéto-électrique à solénoïdes filiformes. Carpentier, représenté par Armengaud jeune. B. 134197, du 17 décembre.

Machines motrices à air et à gaz. Perfectionnements. Williams et Baron, représentés par Brandon. B. 131586, du 4 juillet.

Machine à pulvériser les bois et les écorces. Catherineau et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 133784, du 22 novembre.

Machine à essayer les métaux. Falcot, Mairet et Comp., à Saint-Rambert (l'île Barbe) (Rhône). B. 128512, du 28 janvier.

Machine à soufrer la vigne. Jourdan fils, à Saint-Jean-de-Moirans (Isère). B. 131937, du 29 juillet.

Machines. Nouveaux produits pour graisser les machines dits: *huile salicylée métallisée, graisse idem.* Dufour, représenté par Blondeau. B. 132033, du 31 juillet.

Magnésie. Production économique par la dolomie et sa précipitation par la chaux des sels magnésiens dissous dans l'eau (eau de mer, eaux-mères des salines, résidus de diverses fabriques, entre autres celles de chlore). Closson, représenté par Anna Lointier, à Paris, rue Monge, 9. B. 133101, du 1er octobre, et deuxième brevet du 25 octobre, 133354, représenté par Desnos.

Magnésie. Procédé et appareil pour reproduire de la magnésie de certaines combinaisons organiques. Rümpler, représenté par Buss. B. 133158, du 14 octobre.

Magnétisme. Son utilisation comme force motrice. Delcambre, rue Charentonneau, à Maisons-Alfort (Seine). B. 131438, du 26 juin.

Magnophone. Système d'appareil servant à la transmission et à la réception de la parole et des sons dit *magnophone*. Gower et Roosevelt, représentés par Barrault. B. 128550, du 20 janvier.

Marbre parisien. Composition destinée à faire des enduits sur les murs des dallages de trottoirs, etc. Chaussada, à Paris, rue d'Alsace. B. 129431, du 6 mars.

Marteau électrique. Siemens et Halske, représentés par Armengaud aîné. B. 134103, du 12 décembre.

Mastic incassable. Combinaison d'une pâte destinée à être utilisée pour la fabrication des poupées, jouets d'enfants. Platonoff, représenté par Hébré. B. 129180, du 19 février.

Mastic. Composition et fabrication d'un mastic dit *bitume naturel á oase d'ardoise*. Sebille. Addition du 24 février au B. 126888.

Mastic enduit ferrugineux. Application du procédé Conac, représenté par Maillet, à Paris, rue de la Mare, 94. B. 130944, du 29 mai.

Matériaux de construction. Machine et procédé pour fabriquer des matériaux de construction et des articles industriels en granit et autres roches naturelles. Gottlier, représenté par Gudemann. B. 129815, du 27 mars.

Matériaux réfractaires. Nouveau procédé de fabrication pour garnitures basiques de converti·seurs et fourneaux. Glaser, représenté par Barrault. B. 133759 et 133760, du 20 novembre.

Matériaux de construction en pierre régénérée. Procédé de fabrication. Laganne, rue Brach, 62, à Bordeaux. B. 134064, du 12 décembre.

Matériaux de toute sorte. Préparation servant à les rendre imperméables à l'eau et inattaquables aux insectes et à la moisissure. Lamb, représenté par Desnos. B. 132456, du 29 août.

Matières animales. Transformation immédiate de toutes matières animales infectieuses en produits utiles à l'agriculture et à l'industrie. Anthony, faubourg des Minimes, 61, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 130027, du 16 avril.

Matières animales. Moyens nouveaux de les traiter. Trouillaud et Knab, à Paris, rue Laval, 12. B. 133850, du 26 novembre.

Matières animales. Leur traitement en vue de la fabrication des engrais azotés ou de l'ammoniaque. Lagrange, représenté par Dumas. B. 134224, du 18 décembre.

Matières colorantes nouvelles dérivées des éthers phénoliques par l'action de leurs composés diazoïques sur les amines et les phénols. Griess, représenté par Bletry frères. B. 128564, du 20 janvier. (B. anglais).

Matières colorantes. Perfectionnements apportés à leur production. Herran et Chaudé, représentés par Armengaud aîné. B. 129042, du 10 février.

Matières colorantes. Perfectionnements dans la fabrication de la couleur verte. Higuet, représenté par Armengaud aîné. B. 129046, du 10 février.

Matières colorantes jaunes, rouges, violettes, etc. (Procédé de fabrication des), des éthers, des acides monosulfites et disulfites, du naphtol et de la dioxynaphtaline. Fréderich Bayer et Comp. Société représentée par Bletry frères. B. 129516, du 11 mars.

Matières colorantes acides. Méthode de fabrication. Grawitz, à Paris, boulevard Henri IV, n° 32. B. 129861, du 31 mars. Addition du 22 août.

Matières colorantes. Fabrication de couleurs ou matières colorantes azotées, des produits substitués nitratés du benzol et de ses homologues. Friederich Bæyer et Comp. (Société), représentée par Bletry frères. B. 129965, du 4 avril, et addition du 23 avril.

Matières colorantes nouvelles. Delalande, à Paris, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, 34. B. 130073, du 9 avril.

Matière colorante couleur jaune dite *ericine*. Préparation et application. Collineau et Savigny, représentés par Albert Cahen. B. 130295, du 24 avril.

Matière colorante. Alnéine, matière colorante d'origine végétale. Ses applications. Hayem aîné, représenté par Albert Cahen. B. 130992, du 31 mai.

Matières colorantes. Couleur verte obtenue par l'oxydation de l'acide sulfoconjugué du tétraméthyldiamidotriphénylméthan. Bindschedler et Busch, représentés par Dumas. B. 131325, du 20 juin. Procédé de transformation du vert solide ou de sa base en acide sulfoconjugué ou ses sels. Les mêmes. B. 131326, du 20 juin.

Matières colorantes pour la teinture et l'impression. Perfectionnements dans leur production. Stebbins, représenté par Meslin-Boffard. B. 133340, du 24 octobre.

Matières colorantes. Oxydation des leucobases et de leurs sulfo-acides par des quinones chlorées. Meister, Lucius et Brüning (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 133704, du 17 novembre.

Matières colorantes (Production de) bleues et vertes par l'action des quinones chlorées, comme les quinones tri et tétrachlorées, et leurs homologues, sur les monoamines secondaires et tertiaires des composés aromatiques. Meister, Lucius et Brüning (Société), représentée par Dumas. B. 132632, du 8 septembre. Addition du 17 novembre.

Matières colorantes. Procédé pour la production des jaunes, rouges et violets. Krügener, représenté par Dumas. B. 133864, du 27 novembre.

Matière colorante des vins. Procédé industriel pour extraire la matière colorante des marcs de raisin noir et l'employer à changer les vins blancs en vins rouges, et à augmenter jusqu'à l'intensité voulue par le commerce la couleur faible des vins clairs. Carpine, représenté par Barrault. B. 129847, du 29 mars. Addition du 11 septembre.

Matière colorante. Produit chimique. Rousseaux-Dugage, à Paris, boulevard Haussmann, 87. B. 133176, du 15 octobre.

Matières explosives nouvelles et méthode spéciale de leur application. Hellioff, représenté par Dumas. B. 133321, du 23 octobre.

Matière explosive nouvelle. Derney, représenté par Armengaud. B. 133900, du 29 novembre.

Matières féculentes. Nouveau procédé pour les transformer en malt et en sucre, et appareil employé à cet effet. Pampe, représenté par Desnos. B. 132391, du 23 août.

Matières fibreuses. Perfectionnements apportés à la teinture et au blanchiment du coton et autres matières fibreuses, ainsi qu'aux machines et appareils qui s'y rapportent. Wilkinson, représenté par Armengaud aîné. B. anglais 131318, du 20 juin.

Matières fluorescentes et phosphorescentes. Applications nouvelles et modes d'emploi. Piallat, représenté par Desnos. B. 130387, du 29 avril.

Matières grasses, pâteuses, fluides, semi-fluides, solides, qu'elles soient d'origine animale, végétale ou minérale, en vue de leur épuration, de leur clarification ou même de leur solidification, et de l'utilisation de leurs résidus. Francis Cavalier et Comp. (Société), représentée par Desnos. B. 132275, du 16 août.

Matière imitant la corne, le caoutchouc durci, l'ivoire, le celluloïd, la nacre, etc., et son emploi pour divers objets d'utilité et d'ornement. Procédé perfectionné de cette matière. Wolff, représenté par Armengaud jeune. B. 128589, du 21 janvier.

Matières ligneuses. Leur transformation en glucose et alcool. Dangevillé, à Paris, boulevard Voltaire, 253. B. 131623, du 4 juin.

Matière nouvelle. Son emploi dans la fabrication des dalles, pavés et produits céramiques, pour la construction. Bloch frères (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 133492, du 3 novembre.

Matières organiques azotées, telles que le sang, les aliments. Procédé pour les transformer en poudre susceptible de se conserver. Neuss, représenté par Desnos. B. 128479, du 16 janvier.

Matières phosphorescentes. Leur application au montage de certains produits industriels ou artistiques, tels que gravures, photographies, enluminures et particulièrement des images de piété. Aron, représenté par Desnos. B. 129894, du 1er avril.

Matières réfractaires. Perfectionnements dans la fabrication. Harmet, représenté par Sautter. B. 129640, du 17 mars.

Matières réfractaires. Procédé pour les fabriquer avec du calcaire et de la dolomie traités par les chlorures ou l'acide chlorhydrique. Althans, représenté par Casalonga. B. 131400, du 24 juin. Addition du 6 septembre.

Matières réfractaires. Perfectionnements apportés à la fabrication des produits réfractaires. Serve aîné, représenté par Armengaud aîné. B. 131554, du 2 juillet.

Matières solubles. Appareil continu pour leur traitement. Visé (Société anonyme), représentée par Dumas. B. 133091, du 10 octobre.

Matières textiles végétales. Perfectionnements dans les traitements. Imbs, représenté par Desnos. B. 129591, du 14 mars. Addition des 3 et 7 juin, 7 et 22 juillet, 2 et 20 août, 9 septembre, 20 octobre.

Matières textiles. Méthode de traitement de la ramie ou de ses variétés, chinagrass, etc., et, en général, des matières textiles végétales à longs brins. Imbs, représenté par Desnos. B. 130222, du 19 avril. Additions des 7, 14 et 31 mai, des 12, 20, 25 et 28 juin, et du 7 juillet.

Matières végétales. Application de l'acide sulfurique pour la décomposition et la carbonisation des matières végétales dans les tissus en laine peignée. Daux, rue Libergier, 36, à Reims (Marne). B. 131230, du 17 juin. Addition des 30 juin et 4 août.

Matières végétales. Décomposition et désagrégation, et destruction des matières végétales mélangées dans les laines ou les soies de toute nature et dans tous leurs états, ainsi que dans les tissus de ces matières. Cazanave-Sabatier (Dame), représentée par Meslin-Boffard. B. 132066, du 2 août.

Matières de vidange. Appareil et procédé de traitement. Schmid et Ducert, à Paris, rue Paradis-Poissonnière, 56. B. 129579, du 14 mars.

Métal alliage dit *nicko-fonte*. Extrait du minerai de nickel. Sinson-Saint-Albin, représenté par Armengaud jeune. B. 128561, du 20 janvier.

Métal argenté. Procédé pour donner une durée exceptionnelle aux objets en métal argenté destinés aux usages journaliers. Krupp, représenté par Bender. B. 129429, du 6 mars.

Métal émaillé. Genre de produits. Verrien, représenté par Desnos. B. 129645, du 17 mars.

Métal imitant la porcelaine. Fabrication d'objets. Vimeux, représenté par Armengaud jeune. B. 132914, du 26 septembre.

Métaux. Procédé perfectionné pour la séparation, au moyen d'acide, d'eau salée et de certains autres réactifs, du plomb, du zinc, de l'argent et du cuivre contenus dans un minerai ou dans un alliage. Maxwell-Lyte, représenté par Desnos. B. anglais 128668, du 27 janvier. Addition des 27 février et 23 juin.

Métaux. Perfectionnements dans le travail des métaux. Vouret, représenté par Leblanc et Pagès. B. 128764, du 30 janvier.

Métaux. Procédés nouveaux se rapportant à la production directe, par le moyen des transmutations métalliques, des métaux précieux monétaires, obtenus coïncidemment avec les métaux inoxydables de la série du platine. Favre, à Paris, rue Duret, 31. B. 129066, du 11 février.

Métaux. Perfectionnements dans l'application du pétrole ou autres hydrocarbures à la fonte des métaux et dans les appareils y employés. Coventry et Wilks, représentés par Mennores jeune. B. 132334, du 20 août.

Méthode pour fondre et couler le verre, les métaux et autres matières fusibles. Leuffgen, représenté par Bauer et Comp. B. 131941, du 26 juillet.

Méthode pour solidifier le sucre. Wernekinck, représenté par Bauer et Comp. Paris, boulevard Poissonnière, 22. B. 128694, du 28 janvier.

Microphone. Dufort et Humblot, représentés par Desnos. B. 128393, du 10 janvier.

Microphone à torsion. Dunant et Chevrant, représentés par Armengaud jeune. B. 129897, du 1er avril.

Microphone nouveau. D'Arsonval et Bert, à Paris, rue Monge, 82. B. 132477, du 1er septembre.

Microscope spécialement destiné à l'examen des vers à soie. Prazmowski, représenté par Aussel, à Paris, rue des Halles, 11. B. 128983, du 6 février.

Minerais d'argent. Procédé et appareil de traitement. Société aurifère pour l'exploitation des minerais d'or et d'argent, représentée par Desnos. B. 129576, du 13 mars.

Minerais argentifères Nouveau procédé de traitement. Sebillot, représenté par Desnos. B. 131302, du 19 juin.

Minerais de métaux précieux. Procédé d'extraction. Robertson, représenté par Dumas. B. 131306, du 19 juin.

Minerais d'or et d'argent sulfo-antimoniés et sulfo-arséniés. Leur traitement. De Vauréal, représenté par Tavernier, à Paris, rue Richelieu, 15. B. 133634, du 13 novembre.

Minerais en fonte de fer. Procédé d'élimination des métalloïdes dans les minerais en fonte de fer. Comte de Montblanc et Gaulard, représentés par Albert Cahen. B. 131155, du 11 juin.

Minerais. Perfectionnements dans les procédés et appareils pour la réduction, la fusion, l'épuration et autres traitements des minéraux, métaux, métalloïdes et substances similaires spécialement en vue de la fabrication des canons, mais applicables aussi à d'autres usages. Hope et Repley, représentés par Sautter. B. anglais 133067, du 9 octobre.

Minerais. Perfectionnements dans la séparation des minerais métalliques des matières terrestres et applications à d'autres substances. Dawes, représenté par Barrault. B. anglais 133339, du 24 octobre.

Minerais. Méthode rationnelle de réduction des minerais en éponges métalliques industrielles. Chenot, représenté par Desnos. B. 131945, du 31 janvier.

Minerais. Nouvelle méthode de traitement des minerais

de cuivre, plomb, zinc, cendres d'orfèvres, résidus de cornues de fours à zinc, des schlams, des fumées zincifères et argentifères, et de désargentation des minerais de cuivre et de plomb. Lambotte-Doucet, élisant domicile à Paris, chez Drot, rue Montmorency, 9. B. 132488, du 2 septembre.

Mixture destinée à raviver les vernis sur bois et sur cuir. Marchal, à Paris, rue Bayard, 9. B. 132268, du 16 août.

Mordant combiné pour teinture économique. Ducancel, représenté par Armengaud jeune. B. 130999, du 31 mai.

Moteur magnéto-électrique pour chauffage et éclairage. Monteillet, à Paris, boulevard Richard-Lenoir, 130. B. 129650, du 18 mars.

Moteur électro-magnétique (genre de). Gautier, représenté par Dumas. B. 131793, du 17 juillet.

Moteur électrique. Endrès, représenté par Bourlon, à Paris-Auteuil, villa Molitor, 6. B. 133305, du 4 octobre.

Moteur électrique (système de) à action progressive. Chameroy, représenté par Armengaud jeune. B. 133416, du 28 octobre. Addition du 15 novembre.

Moteur à gaz (nouveau). Angèle, représenté par Bauer et Comp. B. 133066, du 9 octobre.

Moteur électro-magnétique reversible. Ducretet et Comp., rue des Feuillantines, 75. B. 133248, du 20 octobre. Addition du 10 novembre.

Moteur (système de) éthéro-hydraulique. De Susini, représenté par Armengaud aîné. B. 134134, du 15 décembre.

Moulages. Substitution du métal au plâtre dans les moulages scolaires, tels que : solides géométriques, bustes, statues, etc , ce qui permet de donner à ces divers moulages toutes les couleurs et nuances que l'on désire. Ranvier, à Paris, rue de Turenne, 16. B. 128659, du 27 janvier.

Mucilage. Extrait des algues marines. Fabrication de divers produits avec ce mucilage. Saint-Yves, représenté par Armengaud jeune. B. 129822, du 27 mars. Additions du 24 juillet, du 4 août et du 4 octobre.

## N

Nacro-peinture. Stahl, à Paris, rue Dauphine, 52. B. 131828, du 19 juillet.

Nickel pur et malléable et ses alliages. Procédé de fabrication. Scott, représenté par Armengaud jeune. B. 134249, du 20 décembre.

Nettoyage des étoffes en général. Procédé et produit. Brisset et Comp., représentés par Desnos. B. 129236, du 21 février.

Nickel. Nouveau système pour l'extraire du minerai calédonien et de ses analogues, par la voie sèche. Garnerie faisant élection de domicile, à Paris, rue Visconti, 18. B. 129560, du 13 mars.

Nickel zincifère. Nouvelle méthode de fabrication d'un nickel zincifère, tenace et malléable, par réduction d'un mélange d'oxydes de nickel ou de zinc. Fleitmann, représenté par Barrault. B. 132612, du 6 septembre.

Noir dérivé de l'aniline et ses applications à la teinture et à l'impression. Patry et Comp., représentés par Desnos. B. 130436, du 1er mai.

Noir gallo-acétique. Préparation perfectionnée. Delique frères, représentés par Armengaud jeune. B. 130970, du 30 mai.

Noir. Composition pour teindre en noir. Volpilière et dame Wiesgrill, représentés par Brocard. B. 131427, du 24 juin.

Noir inverdissable. D'Andiran et Wegelin (société), représentée par Mennons jeune. B. 133030, du 6 octobre.

Noir. Procédé de teinture au noir d'aniline, du coton brut et en fils. Peltzer, représenté par Armengaud jeune. B. 133842, du 25 novembre.

Noirs et gris d'aniline inverdissables. Moyen de les obtenir par impression. Schultz, représenté par Blondeau. B. 133668, du 15 novembre.

## O

Oléomanographie. Procédé de peinture des photographies. Dutkiewiez, représenté par Armengaud jeune. B. 134124, du 13 décembre.

Optique. Procédé de coloration des lentilles, prismes et verres d'optique pour phares et autres applications Lepaute, représenté par Armengaud jeune. B. 133168, du 14 octobre.

Osmose. Châssis d'osmose. Ebert, représenté par Armengaud aîné. B. 128828, du 1er février.

Oxyde rouge de fer. Perfectionnements dans le traitement de cet oxyde dans le but d'en obtenir divers produits utiles. Watt, représenté par Tavernier. B. 132002, du 29 juillet.

Oxygène actif et peroxyde d'hydrogène. Leur production à bon marché. David, à Paris, rue Galande, 57. B. 132478, du 1er septembre.

Ozokerite (cire fossile). Procédé de raffinage. Ujhely, représenté par Armengaud aîné. B. 128637, du 25 janvier.

Ozokerite et céresine naturelle jaune. Procédé pour les blanchir sans emploi des acides, de la benzine ou des sulfures de carbone et sans la saponification ou l'aide des presses. D'Ofenheim, représenté par Desnos. B. 132355, du 21 août. Addition du 5 septembre et du 20 octobre.

Ozone. Méthode pour blanchir la laque d'ambre, de copal et d'autres laques, ainsi que l'huile de lin, au moyen d'une influence directe de l'ozone et de l'emploi d'ozone comme siccatif pour l'huile de lin. Schrader et Duncke, représentés par Meslin-Boffard. B. 128880, du 4 février.

## P

Pain. Procédés de fabrication améliorés par l'application de l'eau gazeuze. Poupon, représenté par Casalonga. B. 129173, du 18 février.

Pain. Procédé de préparation. Kolvenbach, représenté par Dufrené. B. 129356, du 1er mars.

Pain. Ensemble de dispositions destinées à sa fabrication. Mounié, représenté par Desnos. B. 134200, du 17 décembre.

Pal. Perfectionné servant à l'injection du sulfure de carbone dans les vignobles envahis par le phylloxera. Boiteau fils. Villegonge (Gironde). B. 133589, du 11 novembre.

Panification du pain par l'emploi de l'eau gazeuse. Perfectionnements au moyen de la réaliser. Poupon, représenté par Casalonga. B. 128887, du 4 février.

Papier à cigarettes. Sa préparation. Moser et Beaudoin, représentés par Armengaud jeune. B. 130627, du 12 mai.

Papier. Perfectionnements dans le traitement du papier et du parchemin, traitement par lequel des ratures de l'écriture sur ces derniers peuvent être découvertes à l'œil. Heckmann, représenté par Meslin-Boffard. B. 132084, du 4 août.

Papier et carton. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Société pour la fabrication de pâte de bois, représentée par Armengaud aîné. B. 132766, du 18 septembre.

Papier chimique communicatif, dit le *multi-copie*. Plateau, représenté par Desnos. B. 133539, du 5 novembre. Addition du 10 novembre.

Papier parchemin ou parchemin végétal. Perfectionnements dans la fabrication. Neumann, représenté par Casalonga. B. 134366, du 29 décembre.

Papier parchemin. Transformation en papyrine ou parchemin végétal de la cellulose et de l'inuline. Duquesnay, représentés par Desnos. B. 133504, du 4 novembre.

Papiers peints. Procédé nouveau dans leur fabrication. Desfossé, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Antoine, 223. B. 133445 du 30 octobre.

Papiers peints. Produit nouveau dans l'industrie des papiers peints destinés à la tenture murale, et procédé nouveau employé à sa fabrication. Balin, représenté par Dumas. B. 123986, du 4 décembre.

Paraffine. Découverte et extraction directe de la paraffine des tourbes paraffinées. De Molon, à Paris, rue du Cirque, 3. B. 128388, du 10 janvier.

Paraffine. Découverte et procédés d'extraction de la paraffine des huiles et autres produits préexistants dans les tourbes. De Molon, représenté par Desnos. B. 130801, du 21 mai.

Parafroid aux pieds. Dassy, rue Notre-Dame-la-Petite, 12, à Poitiers (Vienne). B. 130768, du 23 mai.

Paraline. Sa fabrication. Ducastel, avenue d'Eylau, 150, B. 133061, du 9 octobre.

Parasites. Mode de destruction des parasites des végétaux. Dudouy, représenté par Desnos. B. 130104, du 11 avril.

Parfums. Système d'extraction. Schneider et Naudin, représentés par Tavernier. B. 130127, du 12 avril. Additions du 12 avril, 21 et 26 mai, 14 juin, 19 septembre, 14 octobre.

Parfums. Système d'extraction. Naudin et Schneider, représentés par Tavernier. B. 130873, du 26 mai.

Parfums. Extraction des parfums contenus dans les plantes, fleurs, fruits, bois, résine et conservation de ces diverses matières par le chlorure de méthyle. Massignon (les sieurs), représentés par Desnos. B. 130967, du 30 mai.

Parleur microphonique. Nouvelle disposition. De Locht, représenté par Laurent, à Paris, rue Saint-Lazare, 13. B. 132464, du 30 août.

Pâte céramique. Fabrication des boutons, perles et autres objets analogues à cette pâte. Bapterosses, représenté par Armengaud aîné. B. 131402, du 24 juin.

Pâte à papier. Perfectionnements dans la fabrication avec le bois et autres matiètes fibreuses analogues. Mallary, représenté par Armengaud jeune. B. 130625, du 12 mai.

Pâtes à papier. Épurateur vertical fixe, à succion intérieure pour leur épuration. L'Huillier-Manin, représenté par Desnos. B. 131036, du 4 juin.

Pâtes à papier. Extraction des celluloses des matières organiques et animales pour en faire de la pâte à papier. Roger et Chenay, à Paris, rue de la Voie-Verte, 13. B. 131156, du 11 juin.

Pâte à papier. Transformation, en pâte à papier, des radicelles provenant de la germination de l'orge dans les malteries ou brasseries. Robin, représenté par Croizier. B. 131582, du 4 juillet. Addition du 11 novembre.

Pâtes lumineuses et de toutes nuances pour le moulage de tous ornements. Astel et Durand, représentés par Armengaud jeune. B. 133300, du 22 octobre.

Pâte de bois. Procédé de blanchiment. Société pour sa fabrication, représentée par Armengaud aîné. B. 132149, du 8 août.

Pâte pour la peinture des métaux destinée à en prévenir l'oxydation. Becker, représenté par Gudmann. B. 132997, du 3 octobre.

Pâtes à papier. Système de traitement. Lange et Comp , à Paris, rue Bleue, 7. B. 133560, du 7 novembre.

Pâtes à papier. Procédé et transformation des pailles et alfas en pâte à papier. Comte de Montblanc et Gaulard, représentés par Albert Cahen. B. 133568, du 7 novembre.

Pâte de bois. Procédé pour la blanchir. Société pour sa fabrication, représentée par Armengaud aîné. B. 133624, du 12 novembre.

Pâte à papier. Sa fabrication par l'application du lupin. Fournier, représenté par Albert Cahen. B. 133652, du 14 novembre.

Pâte nouvelle à imprimer. Villard, rue Paradis, 26, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 133795, du 6 septembre.

Peaux. Procédé de préparation des peaux de mouton et d'agneaux pour fourrures. Puech, représenté par Bletry frères, à Paris, rue des Filles-du-Calvaire, 6. B. 128540, du 18 janvier.

Peaux. Procédé de teinture des peaux sans brossage. Courvoisier et Comp., représentés par Dufrené. B. 128800, du 31 janvier.

Peinture (genre de) ou enduit à la sciure de bois. Bertin, représenté par Lefrançois, rue Torteron, 45, à Saint-Lô (Manche). B. 1288869, du 19 février.

Peinture contre l'humidité, dite *ciment artistique*. Founau, à Paris, rue des Panoyaux, 38. B. 128792, du 31 janvier.

Peinture nouvelle dite *zincopale*. Latry, représenté par Boudeville, à Paris, rue du Commerce, 49. B. 129534, du 12 mars.

Peinture lumineuse. Son application aux statues religieuses, Caen et Gaffré (société) et Aron, représentés par Albert Cahen. B, 131021, du 3 juin.

Peinture hydrofuge, dite *l'anti-corrosive*. Foache, représenté par Armengaud jeune. B. 133974, du 3 décembre.

Peintures. Procédé pour les produire, dit *procédé d'isolation dans la peinture*. Schnitger, représenté par Bauer et Comp. B. 131458, du 27 juin.

Peinture lumineuse et son application aux constructions (composition d'une). Errani, à Paris, rue du Battoir-Saint-Marcel, 1. B. 130220, du 19 avril.

Pendule électrique. Fay, représenté par Desnos. B. 128383, du 9 janvier.

Peptone. Production du peptone de la levûre artificielle et pressée et d'autres produits peptoniques, au moyen de déchets de céréales de tous genres et des plantes légumineuses. Marquardt et Marguliès, représentés par Dumas. B. 133170, du 14 octobre.

Perles de Venise. Procédé de teinture. Chaleix, représenté par Armengaud jeune. B. 129488, du 8 mars.

Pétrole. Perfectionnements dans les appareils et procédés de distillation et de rectification. Hebert, représenté par Albert Cahen. B. 129091, du 12 février.

Pétrole. Procédés et appareils nouveaux pour le purifier. Howel, représenté par Meslin-Boffard. B. 131396, du 24 juin.

Pétrole. Procédé de solidification du pétrole et des huiles minérales brutes ou rectifiées et moyens employés à cet effet. Fossier et Mathey, représentés par Barrault. B. 133338, du 24 octobre.

Phanérogrisoumètre. Gossiaux, à Gardanne (Bouches-du-Rhône). B. 131192, du 12 juin.

Phosphates. Procédé d'enrichissement des phosphates à gangues carbonatées. L'Hôte, à Paris, boulevard Magenta, 19. B. 128295, du 3 janvier. Addition du 9 avril.

Phosphates. Fabrication par l'acide sulfureux des phosphates précipités assimilables. Beck, réprésenté par Armengaud jeune. B. 129364, du 1er mars.

Phosphates alcalins, carbonates alcalins et alcalis. Procédés pour leur fabrication au moyen de l'acide phosphorique et des solutions en contenant. Fournier, représenté par Desnos. B. 132354, du 21 août.

Phosphorescence. Son application aux perles, cabochons et autres objets en verre soufflé. Astel et Durand, représentés par Armengaud jeune. B. 133260, du 20 octobre.

Phospho urique. Produit industriel. Brullé, élisant domicile chez le sieur Duhomme, à Paris, boulevard Saint-Michel, 39. B. 131808, du 18 juillet.

Phosphures métalliques. Fabrication économique et rationnelle. Coignet, représenté par Barrault. B. 130408, du 30 avril. Addition du 21 mai.

Photochromie vitrifiée. Procédé de reproduction en noir et en couleurs vitrifiées sur matières siliceuses, faïences, porcelaines, verres, glaces, etc. Rusby, à Paris, avenue de La Bourdonnaye, 59. B. 131011, du 3 juin.

Photosténotypie. Montalli, à Paris, rue de Madame, 41. B. 128712, du 28 janvier.

Photographie. Procédé de fabrication des feuilles photogéniques sensibles à la lumière, et leur application pour remplacer les glaces en verre employées jusqu'ici. Ferrier, représenté par Desnos. B. 129980, du 5 avril.

Photographie. Policadre inaltérable remplaçant l'émail et le charbon photographique. Caloir et Lejay, représentés par Porcin, à Paris, boulevard Magenta, 84. B. 130126, du 12 avril.

Photographie en couleur et applications photographiques diverses sur porcelaine et faïence. Lemary, représenté par Desnos. B. 134125, du 13 décembre.

Photographie Mode de retouche et de renforcement des planches en gélatine servant à l'impression photographique aux encres grasses. Despaquis, représenté par Desnos. B. 129363, du 1er mars. Addition du 1er décembre.

Phototypie. Procédé perfectionné. Dariès, représenté par Armengaud jeune. B. 132992, du 2 octobre.

Phylloxera. Procédé de destruction. Jaudel, à la Roquebrussanne (Var). B. 128253, du 7 janvier.

Phylloxera. Procédé de destruction. Wartalski et Muller, représentés par Leblanc et Pagès. B. 128439, du 13 janvier.

Phylloxera. Procédé de destruction. Lesperon, cours d'Alsace-et-Lorraine, 103, à Bordeaux (Gironde). B. 128876, du 21 février.

Phylloxera. Composition destinée à sa destruction. Vidal père, rue Petite-Fusterie, 12, à Avignon (Vaucluse). B. 128930, du 19 février.

Phylloxera. Fourgon chaudière mobile à vapeur, destiné à sa destruction. Fuselier et Pierrot, rue Thiers, 19, à Mézières (Ardennes. B. 128942, du 28 février.

Phylloxera. Système de destruction. Bousquet, à Carbon-Blanc (Gironde). B. 129143, du 21 janvier.

Phylloxera et Doryphora. Moyen de destruction. Miguette, rue de l'Aqueduc, à Oran (Algérie). B. 129473, du 21 février.

Phylloxera et Doryphora. Nouveau procédé pour le traitement et la guérison de la vigne et de la pomme de terre. De Soulages, rue des Récollets, 12, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 191195, du 14 juin.

Phylloxera. Moyen de destruction par la graine de moutarde écrasée ou réduite en farine. Doy, à Paris, rue Saint-Lazare, 108. B. 129841, du 29 mars.

Phylloxera. Produit destructeur, dit *phylloxéricide* ou reproducteur des vignobles français. Lemaire et Longbois, à Melun (Seine-et-Marne). B. 130018, du 12 avril.

Phylloxera et autres parasites animaux et végétaux. Extrait de tabac pour leur destruction. Leusmann, représenté par Bletry frères. B. 130069, du 8 avril.

Phylloxera. Produit pour les détruire. Migneco, représenté par Levy. B. 130151, du 16 avril.

Phylloxera. Sa destruction par l'emploi de moyens et d'appareils électro-chimiques. Dalmas, à Carcassonne (Aude). B. 130765, du 9 mai.

Phylloxera. Procédés chimiques pour sa destruction. Eymael, place Dauphine, 5, à Bordeaux (Gironde). B. 131058, du 11 juin.

Phylloxera. Composition pour sa destruction. Stuart, représenté par Mennons jeune. B. 131401, du 24 juin.

Phylloxera. Procédé pour sa destruction. Guilloud-Dupret, à Arbuissonnas (Rhône). B. 131656, du 5 juillet.

Phylloxera. Procédé pour sa destruction. Bahaud et Lambert, représentés par Armengaud jeune. B. 132025, du 30 juillet.

Phylloxera. Nouveau procédé pour le détruire. Saget et Delahaye, représentés par Croizier. B. 132057, du 1er août.

Phylloxera. Poudre antiphylloxérique, dite *sulfophospho-carbonnée*. Barthelemy et Biscous, rue Saint-Remesy, 2, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 132091, du 6 août.

Phylloxera. Appareil pour l'empêcher de détruire la vigne. Chabriant, à Béguey (Gironde). B. 132474, du 1er septembre.

Phylloxera. Traitement des vignes contre le phylloxera. Saunier, à Genlis (Côte-d'Or). B. 132680, du 13 septembre.

Phylloxera. Composition d'un produit, dit *phlorazotogène* ou antiphylloxérique fertilisant. Schlosser, avenue de Paris, 37, à Saint-Denis (Seine). B. 132792, du 20 septembre.

Phylloxera. Procédé antiphylloxérique. Richon, rue Duffour-Dubergier, 2, à Bordeaux (Gironde). B. 133057, du 10 octobre. Addition du 23 décembre.

Phylloxera. Procédé pratique et industriel destiné à garantir les ceps de vigne de l'invasion du phylloxera. Crouzet rue Saint-Ferréol, 17, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 133075, du 7 octobre.

Phylloxera. Procédé pour sa destruction. Auzeric, à Agen (Lot-et-Garonne). B. 133216.

Phylloxera. Poudre antiphylloxérique. Poutout jeune,

rue Lafontaine, 8 et 10, à Bordeaux (Gironde). B. 133516, du 6 novembre.

Phylloxera. Machine à échauder la vigne. Capella, rue des Petits-Champs, 20, à Béziers (Hérault). B. 133707, du 19 novembre.

Phylloxera. Procédé de destruction. Jourde, rue Judaïque, 27, à Bordeaux (Gironde). B. 133709, du 22 novembre.

Phylloxera. Procédé de régénération des vignes malades et destruction du phylloxera. Duchêne et Gilbert, à Mézières (Ardennes). B. 134294, du 30 décembre.

Physicope mécanique. Appareil d'optique. Blandin aîné, à Paris, rue Saucier-Leroy. B. 131986, du 28 juillet.

Pierre lithographique artificielle. Fabrication. Davallet, représenté par Armengaud jeune. B. 128629, du 24 janvier.

Pierres d'onyx provenant des agates. Procédé de fabrication. Cullmann et Lorenz, représentés par Casalonga. B. 130157, du 16 avril. Addition du 21 juillet.

Pierre artificielle. Système de décoration intérieure des maisons, au moyen d'un composé de matières imitant la pierre, dit *pierre artificielle*, et ayant la même résistance que celle-ci. Court, rue de l'Eglise, 180, Saint-Saurin, à Bordeaux. B. 132547, du 1er septembre.

Pierre factice. Hoclez, représenté par Réotor, place des Squares, 6, à Lyon. B. 134296, du 22 décembre.

Pile électrique se dépolarisant mécaniquement, applicable, entre autres usages, à l'éclairage des bouées. Brasseur et Dejaer, représentés par Girard, à Paris, boulevard de Strasbourg, 21. B. 129537, du 12 mars.

Pile électrique à métal auxiliaire. D'Arsonval, représenté par Armengaud jeune. B. 132842, du 23 septembre.

Piles ou batteries galvaniques applicables aux emplois télégraphiques et autres. Howel, représenté par Guy. B. anglais 133793, du 28 août.

Pile à courant constant et à tension variable dite *pile Georges*. Engström (dame), représentée par Armengaud jeune. B. 132808, du 20 septembre.

Pile perpétuelle. Système Tommasi, représenté par Dumas. B. 134275, du 23 décembre.

Piles électriques. Emploi du sulfate de baryte dans leur construction. Souchiés, représenté par Girard et Comp. B. 134359, du 22 décembre.

Pilules. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Jeanmaire, représenté par Tavernier. B. 129973, du 5 avril.

Piqué. Fabrication d'un article tissu de coton appelé *piqué*. Trocmé, représenté par Macret, rue de la Comédie, 15, à Saint-Quentin (Aisne). B. 133778, du 24 novembre.

Piqué satin molletoné. Thivel-Morlet et Comp., à Saint-Quentin (Aisne). B. 133686, du 18 novembre.

Piston électrique. Endrès, représenté par Castex, à Paris, rue Belidor, 7. B. 128655, du 27 janvier.

Plantes féculentes amylacées. Procédé et appareils pour leur traitement et particulièrement pour celles du riz, des céréales et des pommes de terre, en vue de la production de la fécule et de l'amidon, ainsi que de la dessiccation et de l'utilisation de leurs résidus par l'emploi de l'air comprimé et d'un filtre-presse spécial. Francis Cavalier et Comp. (Société), représentée par Desnos. B. 132274, du 16 août.

Plaques de fer ou de cuivre destinées à la construction d'appareils employés dans l'industrie chimique. Procédé pour doubler ces plaques en plomb. Paithiez et Thorn, boulevard Saint-Quihem, 3, à Montpellier. B. 128495, du 29 janvier.

Platine. Application nouvelle de procédés chimiques connus pour l'extraction des métaux du platine des phosphates fossiles qui sont réputés n'en pas contenir. Frantz et Favre, à Paris, rue Drouot, 31. B. 129634, du 17 mars.

Plomb. Éponge et ses applications industrielles à la fabrication des sels de plomb, céruse, sel de Saturne, etc. Rey, à Romans (Drôme). B. 133055, du 6 octobre.

Poils. Perfectionnements dans le traitement des poils courts durs des animaux (traitement alcalin). Hamilton, représenté par Sautter. B. 133159, du 14 octobre (traitement acide). B. 133160, du 14 octobre.

Poissons et déchets de poisson. Nouveau procédé pour le traitement chimique. Lissagaray, représenté par Brandon. B. 134244, du 20 décembre.

Poissons ou déchets de poisson. Perfectionnements dans le traitement pour l'utilisation de leurs produits solides, liquides et gazeux, etc., dans les modes et moyens ou machines et appareils employés à cet effet. Mac-Intyre, représenté par Leblanc et Pagès. B. anglais 134320, du 10 décembre.

Polyphote. Appareil destiné à l'éclairage au gaz. Marret fils, à Paris, rue des Archives, 15. B. 129642, du 17 mars.

Polyscope. Cautérisateur. Appareil chirurgical. Trouvé, représenté par Desnos. B. 130235, du 21 avril.

Potasse. Procédé de préparation du carbonate de l'hydrate de potasse pur. Meyer, représenté par Barrault. B. 131138, du 9 juin.

Poteries. Moyen de les émailler sans plomb. Léger, rue Sedaine, 19. B. 128725, du 29 janvier.

Poudre-cirage-vernis. Sezille, rue Fromont, 18. à Levallois-Perret (Seine). B. 133670, du 15 novembre.

Poudre-colle. Sezille, *idem*. B. 130432, du 2 mai.

Poudre désinfectante. Rafel, route de Palavas, à Montpellier. B. 130855, du 21 mai.

Poudre à polir et nettoyer les métaux dite *poudre de l'armateur*. Clerc, à Paris, rue d'Aboukir, 60. B. 131025, du 4 juin.

Poudre à nettoyer l'argenterie. Girard, représenté par Armengaud jeune. B. 129571, du 13 mars.

Poudre insecticide dite *poudre foudroyante*. Roseau, représenté par Armengaud jeune. B. 132157, du 8 août. Addition du 7 novembre.

Préparation propre au traitement des arbres, plantes et légumes atteints de maladies. Tyan, représenté par Dumas. B. 133721, du 18 novembre.

Préservatif contre l'oxyde des ciments romains aux peintures à l'huile, depuis les teintes les plus faibles, telles que carmin, vermillon, bleu d'outremer, or, argent, bronzes, bois, marbres, jusqu'à extinction de teinte. Grisier-Gaurier, rue Saint-Martin, 9, à Troyes (Aube). B. 129141, du 6 janvier.

Procédé de traitement du coton, de la soie, du lin, du chanvre, du jute et du china-grass manufacturés ou non, afin de les préparer au blanchiment, à la teinture et à l'impression. Mather et Sachs, représentés par Armengaud aîné. B. anglais 131474, du 28 juin.

Procédé de photographie sur terre cuite émaillée au grand feu. Laurent, rue de la Raffinerie, 7 *bis*, à Choisy-le-Roy (Seine). B. 131549, du 2 juillet.

Procédé nouveau, applicable à la teinture. Schutzenberger et Naudin, représentés par Tavernier. B. 132230, du 13 août.

Procédé de soudage et de bronzage. Laffitte, rue de la

Pépinière, 29, à Bordeaux (Gironde). B. 132279, du 16 août.

Procédé perfectionné de purification des eaux et de toutes autres matières en général. Danchell, représenté par Brandon. B. 132326, du 20 août.

Procédés nouveaux de divisibilité appliqués aux machines génératrices, aux distributions des courants et aux lampes électriques, en vue de l'éclairage et autres applications. Rizet, représenté par Desnos. B. 132426, du 27 août.

Procédé permettant de fabriquer simultanément le peroxyde de fer ou colcothar et le chlorure de cuivre. Macay, représenté par Desnos. B. anglais 133641, du 13 novembre.

Produits phosphorescents. Applications nouvelles. Winstauley, représenté par Bletry frères. B. 128484, du 16 janvier.

Produits chimiques et alimentaires. Leur fabrication perfectionnée au moyen de l'application spéciale de l'appareil, système Firman. Gouttière, représenté par Faugé. B. 129567, du 13 mars.

Produits réfractaires. Procédé de fabrication sans cuisson. Trottier frères et Comp. (Société), représentée par Mardelet, boulevard de Strasbourg, 23, à Paris. B. 131179, du 12 juin.

Produits résineux liquides, destinés à l'éclairage. Procédé et appareil de préparation. Nerot et Charbonneaux. Système Guillemare et Labarthe, représentés par Dumas. B. 131186, du 12 juin.

Produits céramiques. Leur application à la publicité. Darleux et Lacroix (Demoiselles), à Paris, rue de Malte, 48. B. 132764, du 18 septembre.

Produit industriel nouveau. Botana, à Paris, passage Marbeuf, 2. B. 132886, du 26 septembre. Addition du 27 septembre.

Produit rendant irrétrécissable la laine blanche ou en couleur. Brunet, rue Montesquieu, 48, à Lyon. B. 131657, du 12 juillet.

Projectiles creux (construction de) appropriés à l'emploi de certaines matières explosives brisantes. Gruson et Hellhoff, représentés par Dumas. B. 133320, du 23 octobre.

Provende hygiénique destinée à l'engraissement des animaux. Garreaud (veuve), représentée par Blanchard, rue de la Tranchée, 66, à Poitiers (Vienne). B. 132740, du 17 septembre

Pulvérisateur (Système de) pour les liquides odorants et autres. Agnel et Comp., représentés par Desnos. B. 129493, du 8 mars.

Pulvérisateur des liquides. Muraour et Comp. (Société), à Paris, rue d'Enghien, 25. B. 131319, du 20 juin.

Pulvérisation industrielle. Nouveau système. Sencier et Société Mathieu fils, représentés par Armengaud jeune. B. 128352, du 7 janvier.

Pulvérisation du plomb. Procédé à l'aide de la vapeur surchauffée ou de l'air surchauffé. Legrand et Dubernard, à Saint-André-lès-Lille (Nord). B. 128410, du 24 janvier.

Pyrogène. Destiné à fournir de la lumière sans aucun danger et par tous les temps. Perfectionnements. Miquel, cours d'Alsace-et-Lorraine, 110, à Bordeaux. B. 129808, du 7 avril.

Pyromètres et thermomètres. Perfectionnements. Schaffer et Budenberg, représentés par Brandon. B. 129639, du 17 mars. Addition du 19 avril et du 27 juin.

Pyromètre manométrique. Sibon, représenté par Armengaud jeune. B. 133509, du 4 novembre.

Pyroxyle. Procédé de fabrication à bas prix, notamment par l'emploi des sous-produits. Tribouillet et de Bésancèle, à Paris, rue des Deux-Gares, 13. B. 129890, du 1er avril. Addition du 16 juin.

## R

Réfrigérant à tubes mobiles superposés pour bières et autres liquides en foudres et cuves. Laulh, à Carcassonne (Aude). B. 131541, du 5 juillet.

Régulateur à gaz perfectionné. Pintsch, représenté par Bauer et Comp. B. 131253, du 17 juin.

Régulateurs de la lumière électrique. Perfectionnements. Carré, représenté par Edmond Carré, à Paris, rue de la Vieille-Estrapade, 19. B. 132348, du 21 août.

Régulateurs avec réglage électrique. Perfectionnements. Collin, à Paris, rue Montmartre, 118. B. 131457, du 27 juin. Addition du 27 décembre.

Régulateur à petit arc pour la divisibilité de la lumière électrique. Gerard-Lescuyer, représenté par Desnos. B. 132677, du 10 septembre.

Reproduction sur verres et autres produits céramiques de portraits et vues photographiques, gravures, lithographies, etc., permettant l'obtention économique de produits nouveaux. Villaume, représenté par Faugé, B. 128734, du 29 janvier.

Résines. Procédé de blanchiment des résines par le chlore. Blanlœil, vallon de l'Oriol, près Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 130604, du 17 mai.

Restauration complète des couleurs des vieilles tapisseries, des soieries et des ornements d'église, des châles, etc., par l'application des teintures à sec, sans lavage ou avec lavage et sans vapeur. De Vinant, rue de Grassi, 5 *bis*, à Bordeaux. B. 128509, du 1er février.

Rhéomètres. Perfectionnements dans la construction. Giraud, représenté par Armengaud jeune. B. 134273, du 23 décembre.

## S

Sacchar-alcoomètre-instrument. Delaunay, à Paris, rue Saint-Jacques, 57. B. 132036, du 31 juillet.

Saccharines (Purification des matières). Scott (les sieurs) et Ogilvié, représentés par Brandon. B. anglais 133593, du 10 novembre.

Saccharificateur. Mécanique applicable à la brasserie et à la distillerie. Vanderghote, élisant domicile chez le sieur Warcin-Pruvost, boulevard Montebello, 28, à Lille. B. 132338, du 25 août.

Safran. Procédé de préparation mécanique du safran. Bong et Thiercelin, représentés par Dumas. B. 128340, du 7 janvier.

Sardine au caviar. Conserve alimentaire. Amieux frères, représentés par Desnos. B. 130798, du 21 mai.

Savon benzine. Procédé de saponification des huiles minérales de toutes natures et de toutes provenances formant un savon nouveau dit *savon benzine*. Barbieux et Rosier, représentés par Armengaud jeune. B. 128560, du 20 janvier.

Savons. Procédé de fabrication des savons à froid par les acides gras purs provenant de corps gras végétaux ou animaux de toute nature. Rosier et Barbieux, à Marseille. B. 128677, du 10 février.

Savons. Fabrication des savons à froid. Payen, représenté par Gerard, à Paris, rue Condorcet, 70. B. 128756, du 30 janvier. Addition du 17 mai.

Savon. Procédé de fabrication du savon par dissolution préalable des matières saponifiables, suivie d'un traitement par lessives alcalines. Horsin-Déon, à Paris, boulevard Voltaire, 87. B. 129764, du 25 mars.

Savon à l'amiante. Rocher et Dayet, place de la Trinité, 6, à Toulouse. B. 131194, du 13 juin.

Savon. Fabrication et application du savon dit *de carboloïne*. Martin (les sieurs), représentés par Dumas. B. 133858, du 26 novembre.

Savon de toilette hygiénique sulfité. Combret, représenté par Albert Cahen. B. 134089, du 11 décembre.

Sel de soude monohydraté. Fabrication. Raynaud, représenté par Girard, à Paris, rue Gay-Lussac, 56. B. 128568, du 21 janvier.

Sel destiné à l'alimentation. Sa préparation. Mège, avenue de Neuilly (Seine). B. 128721, du 29 janvier.

Sel. Procédé de raffinage du sel. Gutton, terrasse de la Pépinière, 38, à Nancy (Meurthe). B. 129466, du 24 mars.

Sels ammoniacaux. Procédé de fabrication de ces sels et notamment du sulfate avec les eaux ammoniacales de toute provenance. Vigreux, représenté par Garry, à Paris, rue de Biragne, 16. B. 129556, du 13 mars. Addition des 21 mars, 12 avril, 17 avril et du 5 mai.

Silicates solubles. Nouveau moyen de les fabriquer ou préparer. Léger, rue Sedaine, 79. B. 128727, du 29 janvier.

Silicates pour la fabrication du papier verni ou ciré pour les emballages, pour les tentures ou autre emploi. Revest, à Paris, rue des Petites-Écuries, 42. B. 133729, du 19 novembre.

Silicatine. Sa fabrication industrielle et son application à la décoration des moulures et du papier de tenture et de fantaisie. Errani, à Paris, rue du Battoir-Saint-Marcel, 1. B. 129391, du 4 mars.

Silicine. Produit applicable à la décoration. Wideman, à Paris, rue Poissonnière, 46. B. 129558, du 13 mars.

Soie. Procédé de dissolution de la soie et applications de ce procédé. Magnier et Dœrflinger, représentés par Barrault. B. 128736, du 29 janvier. Addition du 17 septembre.

Soie. Système de dissolution des matières soyeuses. Roger, à Paris, boulevard Malesherbes, 112. B. 131175, du 12 juin.

Soie végétale. Nouveau produit. Mezquita y Repollet, représentés par Desnos. B. 132332, du 20 août.

Sons. Perfectionnements dans la manière de transmettre ou de provoquer des sons au moyen d'un ou de plusieurs courants électriques. Crossley, représenté par Dufrène. B. 131236, du 16 juin.

Soudage de la fonte avec tous les autres métaux. Laffitte, rue de la Pépinière, 29, à Bordeaux. B. 131337, du 25 juin. Addition du 30 juillet.

Soude. Perfectionnements dans la fabrication et le traitement de la soude. Solvay, représenté par Barrault. B. 130527, du 7 mai.

Soude caustique et autres alcalis. Procédé pour leur fabrication, ainsi que des sels correspondants, au moyen de l'électrolyse. Glouchoff et Wastchouk, représentés par Armengaud aîné. B. 133809, du 22 novembre.

Soufrage des vignes, dit *soufreuse perfectionnée, à distribuer, automatique*. Roulleau, élisant domicile à Paris, avenue Victoria, hôtel du Palais. B. 133626, du 13 novembre.

Soufre. Emploi du soufre enflammé, par les charrues vigneronnes, et destiné à combattre le phylloxera. Jousseaume, rue Tartifume, 8, à Niort (Deux-Sèvres). B. 132996, du 7 octobre.

Soufreur-houppe. Servant à préserver et guérir les vignes de l'oïdium. Reymond, à Bourgoin (Isère). B. 132625, du 8 septembre.

Sourds. Instrument perfectionné permettant aux personnes sourdes d'entendre et de distinguer les sons. Rhodes, représenté par Armengaud jeune. B. 132151, du 8 août.

Sphygmographe. Système Pond. Appareil enregistreur des pulsations du sang. Mathieu fils (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 129851, du 29 mars.

Stéréoscope dit *américain*. Perfectionnements apportés. Fauvel, à Paris, rue Mazarine, 40. B. 132742, du 17 septembre.

Substances animales et végétales employées dans l'alimentation. Perfectionnements dans le traitement. Nelson et Johnson, représentés par Desnos. B. 130621, du 12 mai.

Substances animales et végétales. Perfectionnements dans l'appareil et les moyens pour sécher et traiter ces substances. Kelly, représenté par Barrault. B. 132459, du 29 août.

Substances amylacées. Perfectionnements apportés dans leur traitement pour en obtenir de l'amidon et autres produits, et récupération de la matière employée pour ledit traitement. Garton, représenté par Armengaud jeune. B. anglais 132424, du 27 août.

Suc de kolqual. Son application à la fabrication du caoutchouc, de la gutta-percha, des vernis, etc. Garnier, représenté par Desnos. B. 131017, du 3 juin.

Sucrate de chaux. Legru, représenté par Dumas. Perfectionnements dans la fabrication. B. 128632, du 24 janvier. Addition du 8 avril.

Sucrate de chaux. Legru, représenté par Dumas. Perfectionnements apportés à sa fabrication et à son traitement. B. 131307, du 19 juin. Addition du 29 juillet.

Sucre. Extraction du sucre cristallisable des caroubes, avec application du froid artificiel et de la chaleur solaire à la concentration et à l'évaporation. Poncelet, à Constantine (Algérie). B. 128929, du 15 février.

Sucre. Système de purgation des sucres, applicable en sucrerie ou en raffinerie. Demilly, à Baralle (Pas-de-Calais). B. 128951, du 1er mars. Addition du 8 septembre.

Sucre. Procédé de fabrication ou d'épuration des mélasses. Faucheux, à Armentières (Nord). B. 129087, du 11 mars.

Sucre. Procédé de fabrication de sucre raffiné en tablettes, plaques, bandes, petits carrés et prismes. Schmalbein, représenté par Sée. B. 130044, du 22 avril.

Sucre. Procédé économique de fabrication en vue de l'établissement de sucrateries agricoles. Manoury, représenté par Dumas. B. 130228, du 19 avril.

Sucre. Système de raffinage. Gavoty, représenté par Roux, rue de la République, 3, à Marseille. B. 130603, du 16 mai.

Sucre. Perfectionnements dans la fabrication. Boury, représenté par Casalonga. B. 131224, du 24 mai. Addition du 11 décembre.

Sucre. Procédés nouveaux applicables à l'industrie sucrière. Derue et Blanchet, représentés par Leblanc et Pagès. B. 131951, du 18 juin.

Sucre. Perfectionnements apportés à l'extraction du sucre des mélasses, au moyen du sucrate de chaux, et aux appareils qui s'y rapportent. Weinrich, représenté par Armengaud aîné. B. 133850, du 14 novembre.

Suint des laines. Extraction des produits méthylaminés ammoniacaux, pendant la première période, dite de *mousse d'évaporation du suint des laines*. Morel, représenté par Penaud, rue de l'Alma, 246, à Roubaix (Nord). B. 128488, du 28 janvier.

Suint. Moyens d'extraction de l'azote du suint, sous forme d'ammoniaque liquide et de sels ammoniacaux. Marix, rue des Oyers, 8, à Lille (Nord). B. 128944, du 3 mars.

Sulfate d'alumine neutre. Système de fabrication. Bichon, rue du Jeu-de-Paume, 8, à Montpellier. B. 130011, du 11 avril.

Sulfate d'alumine nouveau. Marguerite, à Paris, avenue de Constantine, 3. B. 132204, du 12 août.

Sulfate d'alumine. Nouveau procédé. Chadwick (les sieurs) et Kynaston, représentés, par Desnos. B. 133059, du 9 octobre.

Sulfate d'ammoniaque. Système de fabrication économique. Fonreau, à Paris, rue Jouffroy, 3. B. 133615, du 12 novembre.

Sulfates. Procédé général de transformation des sulfates en carbonates, permettant en outre d'extraire le soufre contenu dans ces sulfates. Rivière, rue de l'Ecureuil, 14, à Rouen (Seine-Inférieure). B. 131140, du 14 juin.

Sulfo-carbonates alcalins. Mélangeur propre à les fabriquer. Gelis, à Paris, rue Meslay, 47. B. 132093, du 5 août.

Sulfure de carbone et autres insecticides. Mode d'emploi. Deros et Jacquand père et fils, quai de la Pêcherie, 3, à Lyon (Rhône). B. 129933, du 7 avril.

Sulfure de carbone. Sa fabrication économique. Labois, représenté par Bletry frères. B. 132723, du 15 septembre.

Sulfure de carbone. Fabrication économique simultanée de sulfure de carbone et d'acide sulfurique au moyen de pyrites de fer et de cuivre. Labois (les sieurs), représentés par Bletry frères. B. 133244, du 18 octobre.

Sulfure de zinc. Perfectionnements dans sa fabrication. Griffiths et Cawley, représentés par Armengaud aîné. B. 129795, du 26 mars.

Sulfure de potasse. Emploi d'un procédé de moulage. Becquet, représenté par Autier. B. 129956, du 3 avril. Addition du 10 avril et du 26 mai.

Sulfures métalliques et produits qui en dérivent. Perfectionnements dans leur traitement. Spence, représenté par Bardin. B. 132232, du 13 août.

Sulfures métalliques. Nouveau traitement. Boutard (dame veuve), représentée par Bachelu. B. 134062, du 5 décembre.

## T

Tannage des peaux. Procédé perfectionné. Monneins fils, représenté par Armengaud jeune. B. 130369, du 28 avril.

Tannage des peaux au tannin. Système accéléré de tannage. Bonnet et Lasmartres (dame veuve), rue des Chalets, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 132880, du 26 septembre.

Tannage. Système de tannage accéléré. Ullmo, représenté par Bachelu. B. 132015, du 30 juillet.

Tannin. Procédé d'extraction. Gondolo, représenté par Tavernier. B. 129541, du 12 mars. Addition du 18 avril.

Tannin. Procédé de décoloration et son application sous le nom de *tannin blanc*. Bayle, rue de Roanne, 39, à Saint-Étienne (Loire). B. 130311, du 2 mai.

Tapis. Divers changements et combinaisons qui transforment les tapis chenilles en tapis d'Orient. Milhaud, rue de la Calade, 1, à Nîmes (Gard). B. 128516, du 3 février.

Teinture. Nouveaux produits propres à la teinture. Leger, à Paris, rue Sedaine, 79. B. 128724, du 29 janvier.

Teinture. Mode particulier de montage et conduite des cuves de teinture à l'indigo. Holliday, représenté par Desnos. B. 129216, du 20 février.

Teinture. Procédé de teinture permettant d'obtenir sur les matières filamenteuses : laine, soie, coton, etc., des dessins grand teint en une ou plusieurs couleurs d'une manière pratique, et sur une grande quantité de matières filamenteuses, en une seule opération. Larger et Ganzer, quai National, 33, à Puteaux (Seine). B. 129298, du 25 février.

Teinture. Procédé de teinture en noir sur toutes les étoffes de laine et les feutres. Dairon et Besnier, à Paris, rue Lepic, 68. B. 131060, du 5 juin.

Teinture en indigo des toiles et fils de lin et de coton. Holliday, représenté par Desnos. B. 131512, du 30 juin.

Teinture en noir des matières filamenteuses. Holliday, représenté par Barrault. B. 131678, du 10 juillet.

Teinture. Nouvelle méthode et appareil pour teindre en plusieurs nuances et par parties égales ou inégales des rubans cardés ou peignés de laine, coton ou autres textiles, pour obtenir en filature des chinés ou mélangés en deux ou trois nuances. Leviandier et Lainé, à Lille (Nord). B. 132473, du 1er septembre. Addition des 19 et 27 septembre et du 4 octobre.

Teinture. Application du bichlorure de cuivre ou mordançage dans la teinture de la laine par le campêche. Roulleaux-Dugage, boulevard Haussmann, 87. B. 133497, du 4 novembre.

Teinture. Procédés et appareils pour la teinture des fibres de toute nature, en mèches, fils, rubans et tissus. Collin, représenté par Desnos. B. 133734, du 19 novembre. Addition du 28 novembre.

Teinture. Application nouvelle de procédés de teinture et d'impression sur fourrures fabriquées avec des barbes ou duvet de plumes. Mayer, à Paris, rue des Bons-Enfants, 27. B. 133747, du 20 novembre. Addition du 27 novembre.

Teinture. Nouvelle manière pour teindre les étoffes et les fils les plus différents. Pastor, représenté par Brandon. B. 134039, du 9 décembre.

Teinture. Nouveau procédé permettant d'obtenir simultanément le fixage rapide et uniforme des mordants de teintures, à tout état, dans les mérinos et cachemires et dans tous les autres tissus en laine, etc. Daux, rue Lebergier, 36, à Reims (Marne). B. 134095, du 12 décembre.

Télégraphes électriques. Perfectionnements. Theiler (les sieurs), représentés par Dufrené. B. 130219, du 9 avril.

Télégraphie. Système télégraphique, dit *rail-télégraphe*. Olivier, rue de la Bague, 45, à Elbeuf (Seine-Inférieure). B. 133461, du 4 novembre.

Télégraphie sous-marine. Manipulateurs à renversement de courant. Siccardi (comte), représenté par Desnos. B. 132100, du 5 août.

Téléphone-signal. Roger et Magnier, représentés par Barrault. B. 128324, du 6 janvier.

Téléphone à signal mécanique. Gower et Roosevelt, représentés par Barrault. B. 128582, du 21 janvier.

Téléphones. Nouveau système de transmission et de réception, par fils métalliques sans isolateurs, de

magnophoniques, etc., etc. Gower, représenté par Barrault. B. 129212, du 20 février.

Téléphones. Récepteur téléphonique à vibrations moléculaires électro-magnétiques. Ader, représenté par Armengaud jeune. B. 129320, du 27 février.

Téléphones. Perfectionnements dans les avertisseurs téléphoniques. Keenan, à Paris, rue des Filles-Saint-Thomas, 9. B. 130464, du 3 mai.

Téléphone à avertisseur magnéto-électrique. Dumoutier et Grenier, à Paris, rue Jean-Jacques-Rousseau, 15, B. 130489, du 5 mai.

Téléphones. Poste microphotéléphonique. Benoist, à Paris, rue des Feuillantines, 87. B. 130983, du 31 mai.

Téléphone. Système de transmission téléphonique avec sonnerie avertisseur. Bréguet, représenté par Armengaud jeune. B. 131387, du 23 juin.

Téléphone. Système d'avertisseur téléphonique sans pile à signal visible. Ader, représenté par Barrault. B. 132944, du 30 septembre.

Téléphone. Système de téléphone à deux diaphragmes à réglage indépendant, dit *téléphone Buchin*. Buchin, représenté par Desnos. B. 133092, du 11 octobre.

Téléphone récepteur à pôles magnétiques surexcités. Ader, représenté par Barrault. B. 133337, du 24 octobre.

Téléphones. Perfectionnements dans les câbles ou conducteurs téléphoniques. Holmes et Greenfield, représentés par Dumas. B. 133637, du 13 novembre.

Téléphones. Système téléphonique central. Brown et Bailey, représentés par Armengaud jeune. B. 133663, du 14 novembre.

Téléphone (système de) à pôles magnétiques concentrés. Ader, représenté par Armengaud jeune. B. 131974, du 26 juillet.

Téléphones magnétiques. Perfectionnements. Bailey, représenté Armengaud jeune. B. 132270, du 16 août.

Téléphones à pile. Perfectionnements. Bailey, représenté par Armengaud jeune. B. 132315, du 19 août. Addition du 4 octobre.

Téléphones. Perfectionnements. Short, représenté par Mennons jeune. B. 132454, du 29 août.

Téléphones. Procédés et appareils perfectionnés pour faciliter la communication téléphonique. Connolly et Mac-Tighe, représentés par Desnos. B. 134222, du 18 décembre.

Téléphones. Perfectionnements aux appareils de transmissions téléphoniques. Bède, représenté par Sée. B. 134325, du 29 décembre.

Térébenthines. Procédé de traitement industriel. Gardé, représenté par Mathieu Gardé, rue Dufau, à Bordeaux (Gironde). B. 130763, du 26 avril.

Textiles. De Bœhmeria et plus spécialement de l'espèce *la Ramie*. Procédé de décortication et de désagrégation. Jeausoulin et Billion, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 129146 du 3 février.

Textiles. Procédé ayant pour but d'animaliser les textiles végétaux, et de leur donner une apparence soyeuse. Roger, représenté par Bardin. B. 130576, du 9 mai.

Textiles. Procédé pour le traitement des plantes textiles, en particulier des urticées. Favier, représenté par Autier. B. 130685, du 16 mai.

Textiles. Machine à teindre les matières textiles en écheveaux. Gillet et fils, représentés par Bachelu B. 130846, du 29 mai.

Textiles. Désagrégation ou dégommage, décoloration et blanchiment des textiles Bœhmeria de l'espèce de la ramie et toutes autres espèces des orties, des chanvres, des lins et des jutes. Allivons, avenue du Prado, 100, à Marseille (Bouches-du-Rhône). 132698, du 13 septembre.

Thermomètres. Perfectionnements. Winstanley, représenté par Bletry frères. B. 128311, du 4 janvier.

Thermomètre métallique à air, à compensateur atmosphérique, servant à indiquer depuis les plus basses températures jusqu'aux plus hautes d'un milieu quelconque, même placé à distance. Decoudun, représenté par Desnos. B. 129081, du 11 février.

Thermomètre tournant. Kuntze, représenté par Bauer et Comp., B. 130468, du 3 mai.

Thermomètre flotteur à bascule. Rougeot, représenté par Armengaud jeune. B. 130840, du 24 mai.

Thermomètres à mercure lisibles de loin. Perfectionnements. Schaeffer et Budenberg, représentés par Brandon. B. 131061, du 5 juin.

Tiges artificielles (genre de) végétales et procédés de fabrication. Naude, représenté par Desnos. B. 129396, du 4 mars.

Tissus de laine. Système d'émaltage, d'avivage et d'unissage de la nuance des tissus de laine. Heullant, Caudebec-lez-Elbeuf (Seine-Inférieure). B. 128407, du 24 janvier.

Tissu nouveau. Durieux, représenté par Sée. B. 129785, du 4 avril.

Tissus. Moyen de dégraissage, de foulage et de lavage applicable à tous tissus et fils de laine blancs ou de couleurs, ainsi qu'aux draps en général, dits *de nouveautés* ou *de troupe*. Mas et Doumenach, représentés par Rombi. B. 132950, du 30 septembre. Addition du 7 octobre.

Tissu (genre de) souple et imperméable. Renard, rue de Montreuil, 22, à Fontenay-sous-Bois (Seine). B. 133506, du 4 novembre.

Tissu imitant le tissu du châle de l'Inde. Fabrication. Bourgeois frères, Brocard et Caron (Société), rue d'Aboukir, 55, à Paris. B. 133558, du 7 novembre.

Tissus de soie. Nouveau mode de fabrication. Imbs, représenté par Desnos. B. 133929, du 1er décembre. Addition du 18 décembre.

Tissus. Nouveaux procédés d'application de l'huile cuite sur les tissus. Mayer, à Paris, rue des Bons-Enfants, 27. B. 134373, du 29 décembre.

Torpilles. Perfectionnements dans les torpilles, projectiles et cartouches explosives et le mécanisme déterminant l'explosion. Mac-Lean et Coloney, représentés par Desnos. B. 128526, du 17 janvier.

Torpilles. Perfectionnements dans les appareils à torpilles. Mac-Evoy, représenté par Sautter. Brevet anglais 131010, du 3 juin.

Transformation des oxalates insolubles en oxalates solubles, propres à la séparation préalable des eaux destinées aux usages industriels. Asselin, représenté par Barrault. B. 129072, du 11 février. Addition du 1er mai.

## U

Unification de l'heure. Procédé. Redier, à Paris, cours des Petites-Écuries, 8. B. 129357, du 1er mars. Additions des 7 mars, 2 août et 18 décembre.

## V

Vanilline. Procédé d'extraction et de fabrication. Serullas, représenté par Guy, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Martin, 34. B. 130298, du 24 avril.

Varech. Nouveau procédé de conservation et de séchage du varech frais par la chaux en poudre, à l'effet d'en extraire ensuite les produits utiles. Herland, représenté par Armengaud aîné. B. 128374, du 9 janvier.

Varechs verts. Procédés de traitement. Glaizot (les sieurs), à l'Aberwrach-en-Landéda (Finistère). B. 128679, du 10 février.

Varechs. Traitement des varechs ou goëmons composés de plantes marines et traitement des matières animales par différents procédés. Bourlet de la Vallée, à Paris, rue du Faubourg-Montmartre, 10. B. 129151, du 14 février. Addition du 25 septembre.

Varechs. Mode de traitement des fucus, varechs, goëmons ou algues marines, pour en extraire l'alcool, l'iode, le brome et les sels de potasse. Thiercelin, représenté par Dreyfous. B. 131073, du 6 juin.

Varechs et goëmons. Nouvelle application. Dior frères, représentés par Armengaud aîné. B. 132412, du 26 août.

Velours de laine produit avec les peaux de mouton. Ruch frères (société), représentée par Bletry frères. B. 132006, du 29 juillet.

Velours. Mode de fabrication de velours fins en lins purs ou mélangés de soie. Imbs, représenté par Desnos. B. 133432, du 29 octobre. Addition des 12 novembre, 10 et 15 décembre.

Velours feutré-édredon-fourrure. Blanc-Dupont, représenté par Bachelu. B. 133682, du 10 novembre. Addition du 5 décembre.

Vernis à raviver perfectionné pour les meubles et méthode pour le préparer. Camoyano, représenté par Meslin-Boffard. B. 129037, du 10 février.

Vernis insecticide pour les fers et les bois. Fabrication. Vaudeville, à Bonnières (Seine-et-Oise). B. 130565, du 7 avril.

Vernis. Perfectionnements dans la fabrication de vernis et composés de nitrocellulose pour la production de la celluloïde parkesine et de ses analogues. Parkès, représenté par Sautter. Brevet anglais 132495, du 2 septembre.

Verre. Application de la poudre de verre de toutes couleurs et formant le brillanté ou diamanté sur porcelaines, faïences, etc., afin de produire des peintures de toutes couleurs, dites *peintures cristallines*. Delgove et Bidard, à Paris, rue des Trois-Couronnes, 25. B. 129385, du 4 mars.

Verre. Perfectionnement dans la fabrication du verre et dans les fours qui s'y rapportent. Atwater et Whitall, représentés par Armengaud aîné. B. 129447, du 7 mars.

Verre. Perfectionnements apportés dans le recuit et la trempe du verre. Siemens, représenté par Armengaud aîné. B. 129720, du 22 mars. Addition du 20 novembre.

Verre trempé. Nouvelles applications. Aubertin, représenté par Leblanc et Pagès. B. 131086, du 6 juin.

Verre. Fabrication nouvelle des globes, bouteilles, flacons, vitres et autres objets de verrerie, contenant, à l'intérieur même, des couleurs, dessins ou ornements colorés inaltérables, de tous genres. Lemaire, représenté par Barrault. B. 130671, du 15 mai.

Verre détrempé. Produit nouveau. Procédés propres à l'obtenir et ses applications. Deherrypon, représenté par Desnos. B. 132717, du 13 septembre. Addition du 22 octobre.

Verre diamanté (système de) augmentant l'effet utile des becs de gaz, lampes et autres appareils d'éclairage. Hesse, représenté par Albert Cahen. B. 132769, du 18 septembre.

Verre. Sa fabrication au moyen des talcschistes, micaschistes et en général de toutes roches schisteuses. Delaroche, représenté par Desnos. B. 133191, du 15 octobre.

Verre. Perfectionnements dans la fabrication des glaces, des verres cannelés et striés et de tous les verres moulés en général. Ponsard, représenté par Casalonga. B. 133735, du 17 novembre.

Verre. Perfectionnements dans la fabrication du verre en feuilles planes, verre à vitre, etc. Appert frères, représentés par Desnos. B. 134148, du 9 décembre.

Vesou. Combinaison chimique pour sa défécation à froid. Brunaud, propriétaire à Port-Louis (Maurice). B. 134290, du 17 octobre.

Vidanges. Leur traitement pour la fabrication des engrais. Gauthier, représenté par Armengaud jeune. B. 132183, du 9 août.

Vidanges. Traitement des matières solides et liquides et leur transformation en poudrette et sulfate d'ammoniaque. Fouque, à Paris, rue de Belleville, 53. B. 132229, du 13 août.

Vidange (système de) inodore et complet, extraction de la vidange liquide et solide. Lesage, représenté par Begey, à Vesoul (Haute-Saône). B. 132962, du 3 octobre.

Vidanges. Nouveau procédé de traitement des matières de vidange. Parage, rue des Lices, 6, à Angers (Maine-et-Loire). B. 133096, du 13 octobre.

Vidanges. Mode de traitement des vidanges, boues de vidanges, matières grasses, etc., comprenant des procédés et des appareils opérant la dessiccation des matières solides et leur séparation des liquides qu'elles contiennent. Francis Cavallier et Comp. (Société), représentée par Desnos. B. 133477, du 31 octobre.

Vignes. Chauffage des vignes, destruction économique du phylloxera et des insectes, et moyen de hâter la maturité des vignes. Sarrand, à Confolens (Aude). B. 132249, du 14 août.

Vinasses. Distillation, en vases clos, des vinasses de mélasses et autres, et des eaux de suint concentrées, pour en extraire les salins et les produits azotés Laîné et Leviandier, à Lille (Nord). B. 130282, du 30 avril. Addition du 7 août.

Vin de grains. Sa fabrication. Boubès et Bonain, rue Belle-Étoile, 22, à Bordeaux (Gironde). B. 132995, du 4 octobre.

Vins. Robinet, contre l'altération des vins. Béchambès rue de Paris, 26, à Villeneuve-sur-Lot (Lot-et-Garonne). B. 129467, du 24 mars.

Vins rouges gazeux (spécialité de). Moulene, à Vals-les-Bains (Ardèche). B. 132664, du 12 septembre.

Vitrification des impressions gélatineuses, soit photographiques, soit d'après des planches en taille-douce ou à l'eau-forte. Salvy, rue des Bois-de-Colombes, 75, à La Garenne de Colombes (Seine). B. 128339, du 7 janvier.

## Z

Zinc. Perfectionnements dans sa fabrication. Hegeler et Mathiessen, représentés par Mennons jeune. B. 133325, du 23 octobre.

Zinc. Perfectionnements dans le traitement de ses minerais. Kramstasche Erben et Wiester, représentés par Barrault. B. 133348, du 25 octobre.

## Additions

FAITES EN 1879 A DES BREVETS ANTÉRIEURS A 1879

### A

Acide sulfurique. Perfectionnements dans la fabrication. Langlois. Addition du 8 avril au brevet 86991.

Acier et métaux fondus. Perfectionnements dans la fabrication. Ponsard. Addition du 15 février au brevet 110780.

Acier. Fabrication et transformation directe des minerais et riblons de fer en véritable acier. Martin. Addition du 12 mars au brevet 104873.

Acier et fonte. Perfectionnements dans la fabrication. Thomas. Additions des 8 et 28 avril au brevet 123288. Additions des 9 juin, 15 et 26 septembre et 30 décembre.

Acier et métaux fondus. Ponsard. Perfectionnements dans la fabrication. Addition du 6 mai au brevet 110780.

Agglomérés électriques. Perfectionnements apportés. Leclanché. Addition du 3 juillet au brevet 124108.

Alcalis corrosifs et préparations d'alumine. Procédé pour les produire. Lœwig (les sieurs). Additions des 17 mars, 28 juillet au brevet 118251.

Ammoniaque. Procédé d'extraction des vinasses de mélasse. Savary et Comp. Addition du 22 juillet au brevet 128102.

Appareil destiné à utiliser le gaz provenant de la calcination des os. Bochon. Addition du 11 mars au brevet 117257.

Appareils d'évaporation et de cristallisation des dissolutions salines et autres. Thelen. Addition du 17 février au brevet 116340.

Appareil carburateur pour la fabrication du gaz d'éclairage. Lascols. Addition du 26 avril au brevet 123015.

Appareils d'éclairage électrique. Sautter, Lemonnier et Comp. Addition du 5 juin au brevet 116475.

Appareil (système d') à gaz d'éclairage. Verdier. Addition du 21 juin au brevet 121258.

Appareil à lumière électrique. Werdermann. Addition du 15 juillet au brevet 126170.

Appareil carburateur perfectionné pour la fabrication du gaz d'éclairage, au moyen des huiles ou essences minérales. Lascols. Addition du 31 juillet au brevet 123015.

Appareils pour boissons gazeuses. Perfectionnements. Mondollot fils. Additions des 16 septembre et 30 décembre au brevet 122564.

Appareils télégraphiques et spécialement appareils récepteurs. *Système Morse*. Digney frères. Addition du 26 septembre au brevet 88657.

Application d'une couche soyeuse sur les fibres végétales. Magnier et Doerflinger. Addition du 24 janvier au brevet 125550.

### B

Baromètres anéroïdes. Reclus. Addition du 10 juillet au brevet 116569.

Bicarbonate de potasse. Transformation du chlorure de potassium en bicarbonate par le bicarbonate de triméthylamine. Motte-Bossut. Addition du 9 janvier au brevet 126395.

Bière des familles. Dürr fils. Addition du 7 janvier au brevet 127405.

Bijoux nouveaux et leur fabrication. Lion. Addition du 25 avril au brevet 125578.

Blanchiment des tissus et fils de lin, etc. Pontiggia. Addition du 13 janvier au brevet 127259.

Blanchiment (procédé de) des substances végétales. Société veuve Coinsin-Bordat et Comp. Addition du 27 octobre au brevet 108018.

Bonbon à l'extrait ou au sirop de Malt. Dürr fils. Addition du 9 janvier au brevet 127268.

Bougies dites *bougies hygiéniques*. Quarante. Addition du 21 juin au brevet 110253.

Briquet universel. Prost. Addition du 15 janvier au brevet 117845.

### C

Carbonates et bicarbonates de soude et de potasse. Perfectionnements dans la fabrication, au moyen des sulfures de sodium et de potassium. Faucheux. Addition du 25 janvier au brevet 125641.

Carburateur pour le gaz. Fredouille. Addition du 18 juillet au brevet 126941.

Chlorure de potassium. Sa transformation en bicarbonate de potasse par le bicarbonate de triméthylamine. Motte-Bossut. Addition du 2 septembre au brevet 126395.

Cigarettes. Emploi du jus de tabac dans la fabrication du papier à cigarettes. Demoulins de Riols. Addition du 31 octobre au brevet 122447.

Collodion (fabrication d'un) en pâte plastique qui, étant solidifié, a reçu le nom de pyroxyléine. Tribouillet et de Bésaucèle. Addition du 16 juin au brevet 126846.

Compteur à gaz dit *compteur invariable*. Falconetti. Addition du 28 août au brevet 120198.

Confitures (fabrication des) et des pâtes de prunes sèches et fraîches, de poires et de pommes, etc. Bréelle. Addition du 28 août au brevet 119384.

Conservation des fruits et de tous produits alimentaires. Martin. Addition du 8 janvier au brevet 125511.

Conservation de substances alimentaires animales à l'état de fraîcheur naturelle. De Paula-Marquez. Addition du 30 avril au brevet 119653.

Conservation des légumes avec leurs couleurs vertes naturelles, etc. Gorges. Addition du 24 mai au brevet 120192.

Conservation des substances animales et végétales. Jourdes. Addition du 24 mai au brevet 124947.

Conservation de la viande fraîche. Fontaine. Addition du 13 septembre au brevet 127822.

Courants électriques. Pulvermacher. Additions du 21 mars et du 15 mai au brevet 117733.

Courants électriques. Perfectionnements dans les procédés appliqués à leur production. Repieff. Addition du 12 avril au brevet 122227.

Courants d'induction. Leur emploi dans la transmission des dépêches télégraphiques, etc. Manquest. Addition du 18 avril au brevet 119640.

Crayon pouvant remplacer le pastel et la peinture à l'huile. Lemonnier. Addition du 25 janvier au brevet 121357.

### D

Dérivés azotés et matières colorantes. Procédé de préparation. Pabst et Ch. Girard. Addition du 8 mars au brevet 123094, du 30 mai.

Désinfection. Procédé pour désinfecter les bâtiments et les villes des ordures liquides et gazeuses. Podewils (Baron de). Addition du 6 mai au brevet 124638.

Distillation des matières hydrogénées. Despecher. Addition du 19 février au brevet 126875.

## E

Éclairage électrique. Perfectionnements dans les appareils. Sautter, Lemonnier et Comp. Addition du 29 janvier au brevet 116475.

Écumes (système d'épuisement des) de carbonatation ou autres matières dans les filtres-presses. Gallois. Addition du 12 décembre au brevet 128026.

Électricité. Moyens de la transmettre à grandes distances. Parod. Additions des 20 janvier et 13 novembre au brevet 127414.

Électricité. Bagues, bracelets et colliers électriques. Osselin. Addition du 19 février au brevet 118204.

Électricité. Perfectionnements aux moyens de production. Carré. Additions des 26 août, 30 octobre, 11 novembre au brevet 128087. Additions des 22 novembre et 20 décembre.

Encre. Procédé de fabrication d'une encre concentrée, d'un beau noir constant, se dissolvant promptement à l'eau froide. Devillers. Addition du 9 octobre au brevet 124450.

Engrais d'os. Procédé de fabrication. Przeciszewski. Additions au brevet 127352 du 19 février, des 14 mai et 19 juillet.

Engrais fertilisant pour la vigne et l'agriculture et propre à la destruction du phylloxera. Bodet. Addition du 20 novembre au brevet 116074.

Épaillage chimique des tissus de laine. Margotin. Addition du 17 novembre au brevet 124693.

Évaporation dans le vide (système d') applicable aux jus sucrés et autres liquides. Rillieux. Addition du 21 janvier au brevet 122345.

## F

Fil doux. Emploi des alcalis et terres alcalines pour la production du fil doux. Vanderheym. Addition du 30 mai au brevet 112310.

Filtre. Perfectionnements aux filtres destinés à la clarification de tous les liquides. Bouillon. Addition du 9 juin au brevet 124703.

Fonte. Fabrication d'une fonte spéciale obtenue avec des riblons de métal *Bessemer* ou autres métaux provenant des fours à sole. Martin. Addition du 20 juin au brevet 125813.

Fonte. Procédé nouveau de fabrication, en grandes charges, de la fonte épurée, de l'acier, du fer et des produits analogues. Krupp. Addition du 20 septembre au brevet 119559.

Fontes. Procédé de transformation des fontes, fers, etc., en acier, par l'emploi du ferro-manganèse ou du ferro-silicium. *Société anonyme des fers et aciers par alliage de manganèse.* Addition du 26 juillet au brevet 101337.

Four à potasse avec condensateur des goudrons et récupérateur d'ammoniaque. Farinaux et Lainé. Addition du 7 février au brevet 127410.

## G

Gaz d'éclairage. Appareil pour la production et l'enrichissement du gaz. Livesey et Kidd. Addition du 21 janvier au brevet 122245.

Gaz d'éclairage. Appareil pour le produire. Aube. Additions au brevet 115679 du 7 mars et du 24 mars.

Gaz d'éclairage. Perfectionnements dans la fabrication et l'épuration. Shedlock. Addition du 18 février au brevet 125278.

Gaz d'éclairage. Fabrication. Schreiber. Addition du 22 février au brevet 127487.

Gaz. Système propre à rafraîchir les gaz. Garlandat (cessionnaire du sieur Nézeraux). Addition du 1er février au brevet 95354.

Glacières. Perfectionnements à tous les récipients destinés à conserver des produits alimentaires. Dupont-Maury. Additions au brevet 128444, du 10 février et du 19 mai.

Gaz d'éclairage. Appareil perfectionné pour la production et l'enrichissement du gaz. Livesey et Kidd. Addition du 26 août au brevet 122245.

## H

Huile. Nouvelle matière destinée à remplacer l'huile dans la préparation des couleurs. Thies. Addition du 24 janvier au brevet 125091.

Huiles. Désinfection, purification et blanchiment des huiles quelconques végétales, animales, etc. Lefrant. Addition du 25 juillet au brevet 124166.

## I

Imperméabilisation des tissus. Procédé. Fournaise et Grut. Addition du 10 décembre au brevet 108024.

Insectes. Composition d'ingrédients pour leur destruction. Davis. Addition du 15 janvier au brevet 107955.

Irrétrécissement (procédé d') des tissus de laine. Plantron jeune et Comp. (Société). Addition du 1er décembre au brevet 120772.

Irrigateur du système Éguisier. Filiat. Addition du 13 avril au brevet 111759.

## L

Laines brutes et autres. Mode de purification des eaux provenant du lavage et du peignage desdites laines. Marix. Addition du 23 octobre au brevet 115097.

Lampe électrique. Ducretet et Comp. Addition du 19 janvier au brevet 128173.

Lampes électriques à incandescence. Reynier. Additions au brevet 122712 du 13 février et du 30 juin.

Lampe électrique. *Société générale d'électricité.* Jablochkoff. Addition du 11 mars au brevet 112024.

Lampe électrique à rhéophores rectilignes. Chertemps. Additions des 29 mars et 9 juillet au brevet 120338.

Lampe électrique à combustion alternative des charbons. Tommasi. Addition du 25 décembre au brevet 122976.

Lampe gazéifère. Hébert. Addition du 10 février au brevet 110506.

Lampe gazogène économique. Kerschbaum et Comp. Addition du 4 juillet au brevet 121824.

Lessive à l'état solide (composition de). Lévy et Alexandre. Additions au brevet 123229 du 14 mars et du 12 décembre.

Liquide désinfectant. Pottier. Addition du 4 juin au brevet 114774.

Lumière électrique. Régulateur à réglage automatique. Lambotte et Lachaussée. Addition du 22 mars au brevet 127330.

Lumière électrique. Perfectionnements aux appareils. Niaudet. Addition du 5 avril au brevet 127964.

Lumière électrique. Système de régulateur. Tessié du Motay. Addition du 29 novembre au brevet 127689.

## M

Machine à congeler ou refroidir toutes matières. Fixary. Addition du 28 août au brevet 119052.

Machine magnéto-électrique à effets multipliés. Gramme de D'Ivernois. Addition du 1er septembre au brevet 120649.

Machine rhéostatique ou appareil propre à transformer l'électricité dynamique en électricité statique. Planté. Addition du 18 juillet au brevet 120162.

Maltage pneumatique (système de). Perfectionné. Galland. Addition du 19 février au brevet 125476.

Matières colorantes. Procédé pour obtenir des couleurs par l'action du benzotrichloride sur les amines tertiaires aromatiques et sur les phénols. *Société par actions pour la fabrication d'aniline*, à Berlin. Addition du 8 mars au brevet 123187.

Matière colorante jaune dérivée du benzol. Graessler. Additions au brevet 128113 du 24 mars et du 13 octobre.

Microphone. Perfectionnements. Janssens. Addition du 8 mars au brevet 127071.

Minerais. Procédé de traitement pour les minerais de bismuth et pour d'autres minerais métalliques. Carnot. Addition du 25 juillet au brevet 125846.

Mosaïque (genre de) en verre blanc, opaque ou autres couleurs. Rigal. Addition du 19 février au brevet 125476.

## N

Noir d'aniline. Sa production par l'action de l'acide chlorique. Grawitz. Addition du 7 mai au brevet 124581.

## O

Oxydes métalliques. Procédés et appareils pour leur extraction par le carbonate d'ammoniaque. Wegelin, Hubner et Pollacsck. Addition du 16 juin au brevet 127974.

## P

Pain. Perfectionnements apportés à sa fabrication. Poupon. Addition du 4 février au brevet 127034.

Pansement antiseptique. Nécessaire d'objets. Bæschlin. Addition du 19 janvier au brevet 125122.

Pantophone destiné à la transmission des sons et bruits quelconques. Poulain. Addition du 5 juillet au brevet 128109.

Parfumerie. Application de nouvelles substances dérivées de la série aromatique. Guerlain. Addition du 27 février au brevet 123225.

Pâte durcissante et applications. Magaud. Addition du 4 février au brevet 107506.

Photographie. Procédé pour obtenir, sur différentes matières, des reproductions ineffaçables. Pixis. Addition du 18 août au brevet 127847.

Photochromographie sur planches de gélatine. Depaquis. Additions des 11 juin et 6 décembre au brevet 125250.

Photographie en couleur (procédé de). Germeuil-Bonnaud. Addition du 28 janvier au brevet 124266.

Photographie. Perfectionnements dans les procédés et les appareils. Liebert. Addition du 18 avril au brevet 116838.

Pierres factices. Mode de moulage et fabrication. Rouillot et Morel, et Soulary, cessionnaire. Addition du 15 février au brevet 100204.

Plaques photochimiques pour l'imprimerie. Production. Michaud. Addition du 30 avril au brevet 124217.

Pile Bunsen perpétuelle. Système Tommasi. Tommasi. Addition du 10 septembre au brevet 127886.

Pile électrique (système de). Maiche. Addition du 9 novembre au brevet 127069.

Pile électrique (système de) à courant constant et à un seul liquide, dite *pile impolarisable*. Baudet. Addition du 24 septembre au brevet 126661.

Presses. Plaque creuse chauffée à l'usage des presses à chaud employées dans la fabrication de la stéarine et des produits chimiques. Morané jeune. Addition du 1er juillet au brevet 123738.

Presses filtrantes à chaud et à froid, sans sacs ni étreindelles, et extraction d'huiles, de matières grasses, etc. Trannin. Addition du 14 juin au brevet 125007.

Procédé de réduction des produits sulfo-conjugués dérivés de l'aniline et autres produits tinctoriaux similaires. Collin et Lenicque. Addition du 9 août au brevet 121912.

Produits phosphorescents. Applications nouvelles. Thiery. Addition du 5 mars au brevet 125957.

Pyromètre différentiel. Comte de Saintignon. Addition du 24 janvier au brevet 125094.

## R

Régularateur pour lumière électique, à charbons proportionnés à la durée de l'éclairage. De Merjanne. Addition du 26 août au brevet 120573.

Résidus. Mode de traitement des résidus de distillerie des grains de brasserie, en vue de les transformer en produit sec, dit *dréchure*. Paulus et Guéroult. Addition du 30 mai au brevet 125624.

## S

Savon de toilette. Massignon. Addition du 11 février au brevet 128115.

Sels de varechs. Procédé d'extraction. Herland. Addition du 8 avril au brevet 126183.

Sucre. Perfectionnements dans la fabrication. Possoz et Lecuyer. Addition du 22 mars au brevet 121464.

Sucre. Emploi des antiseptiques pour éliminer toute fermentation dans les sucreries et les raffineries de sucre. Vervynch. Addition du 7 avril au brevet 127631.

Sulfates alcalins et terreux. Bong. Addition du 22 février au brevet 121968.

Sulfate d'alumine. Sa fabrication. Noël et Rohart. Addition du 21 janvier au brevet 122203.

Sulfate d'alumine. Laur. Perfectionnements dans la fabrication. Addition du 30 janvier au brevet 115795.

## T

Tabacs. Procédé pour la fermentation supplémentaire des tabacs, sans addition de matières colorantes ou autres substances malsaines. Wenderroth. Addition du 27 juin au brevet 122024.

Tannage des cuirs et peaux (procédé). Lessance et Lutz. Addition du 9 avril au brevet 123781.

Tartre. Extraction du potassium sous forme d'hydrate de potasse dans la fabrication de l'acide tartrique. Goldenberg. Addition du 10 février au breve 127471.

Teinture. Procédé de teinture à réserves, des matières filamenteuses. Winter. Addition du 30 janvier au brevet 126387.

Téléphone chronomètre. Gower et Roosevelt. Addition du 18 janvier au brevet 127733. Addition du 22 février, du 17 juin.

Téléphonie. Perfectionnements. Bablon. Addition du 15 février au brevet 122717.

Téléphone à signal pneumatique. Gower et Roosevelt. Addition du 23 juin au brevet 126697. Addition des 16 juillet, 6 et 24 septembre.

Téléphones. Perfectionnements Righé. Addition du 12 août au brevet 126074.

Thermomètre. Coret. Addition du 23 mai au brevet 126736.

## U

Urinine. Produit dit *urinine Bonnet*, destiné à remplacer l'urine et autres mordants dans la teinture des peaux. Brunier. Addition du 27 décembre au brevet 127978.

Utilisation des vieux bains de cachou, de dividi ou de galle, ayant servi à la teinture, pour en sortir le tannin et les métaux, soit à l'état de sels, soit à l'état métallique. Dubouis et Guitat. Addition du 8 mai au brevet 124172.

Utilisation des laitiers métallurgiques. Moysan. Addition du 31 décembre au brevet 126217.

## V

Varechs et goëmons. Extraction de tous sels utiles. Jouveau-Dubreuil. Addition du 27 janvier et du 30 avril au brevet 128142.

Velours de jute, lin, chanvre ou china-grass. Fabrication. L'Heureux et Comp. Addition du 13 octobre au brevet 127421.

Verre. Emploi de verres enveloppes dans lesquels une matière nuageuse interposée, tamise et diffuse la lumière avec la moindre perte et la moindre absorption possible. Clemandot. Addition du 9 juin au brevet 126130.

Vinaigres de vins et vinaigres concentrés. Nouvelle méthode de fabrication. Michaelis (les sieurs). Addition du 14 mars au brevet 126556.

Vinaigres. Nouvelle méthode pour fabriquer les vinaigres de vins et les vinaigres concentrés, dite *méthode des cuves tournantes*. Michaelis (les sieurs). Addition du 26 septembre au brevet 126556.

Vins. Procédé d'épuration des vins de distillerie avec séparation et utilisation de leurs résidus. Savary et Comp. et Cavallier. Addition du 17 mai au brevet 128100.

Vitraux. Production au moyen d'un procédé photographique remplaçant la peinture et le dessin. Salvy. Addition du 7 janvier au brevet 120387.

# NOTE SUR LA PRÉPARATION DES SELS D'URANE ET DE VANADIUM A JOACHIMSTHAL (BOHÊME SEPTENTRIONALE)

Par M. Ch. Lallemand,
Ingénieur des mines.

*Exposé préliminaire.* — Joachimsthal est bien connu par ses célèbres mines d'argent, dont l'exploitation remonte au commencement du XVI[e] siècle. La fabrication des sels d'urane y a été établie pour la première fois en 1855; on l'avait d'abord installée dans le laboratoire de l'usine d'argent, aujourd'hui abandonnée. Les premiers essais donnèrent des résultats tellement favorables que, dès 1858, les minerais d'urane, regardés jusque-là comme sans valeur, pouvaient être payés aux mines d'après un tarif particulier et à des conditions qui, depuis, n'ont cessé de s'améliorer au profit de ces dernières. En 1870, toute la fabrication a été concentrée dans un local de l'ancienne usine, aménagé à cet effet, et les foyers qui, auparavant, servaient au chauffage direct des liqueurs, ont été partout remplacés par des jets de vapeur. La fabrique, bien qu'appartenant, comme les mines, à l'État, jouit d'une autonomie presque absolue : elle achète ses minerais et vend ses produits pour son propre compte.

Pendant un voyage de mission que j'ai fait en Autriche en 1878, il m'a été possible d'étudier sur place cette nouvelle industrie, grâce à une bienveillante recommandation de M. F. Ritter von Hauer, que je tiens à en remercier ici. Bien que, sur certains points, je n'aie pu me procurer que des renseignements fort incomplets, je voudrais essayer, dans les quelques pages qui vont suivre, de donner une idée, aussi exacte que possible, des procédés actuellement employés et des résultats obtenus. Parmi les documents que j'ai consultés pour la rédaction de cette Note, je dois citer l'intéressant article publié dans l'*Œsterreichische Zeitschrift für Berg und Hüttenwesen* (1), par M. Patera, sur les différentes tentatives qui, à plusieurs reprises, ont été faites à Joachimsthal en vue d'isoler le vanadium des résidus de la préparation des sels d'urane.

Cette étude sera divisée en deux parties : dans la première, j'exposerai la méthode de traitement appliquée aux minerais d'urane; la seconde sera consacrée à la description des divers procédés successivement employés pour extraire le vanadium des résidus de la première opération.

## PREMIÈRE PARTIE

### PRÉPARATION DES SELS D'URANE

#### § 1. — Nature des minerais.

Quelques-uns des filons de Joachimsthal fournissent de la pechblende qui est livrée à l'usine, soit sous forme de minerais de triage simplement broyés au laminoir, soit à l'état de schlichs provenant de l'atelier de préparation mécanique.

Le poids spécifique de ces minerais est d'à peu près 7. Leur teneur moyenne est d'environ 40 à 55 pour 100 d'oxyde uranoso-uranique ($U^3O^4$) : ils contiennent, en outre, du vanadium, de l'arsenic, du soufre, du molybdène, du tungstène, du cobalt, du nickel, du cuivre, du bismuth, du plomb, de l'argent, du fer, du manganèse, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et de la silice.

(1) Année 1878.

**§ 2. — Essais au laboratoire et calcul du prix d'achat des minerais.**

Les minerais sont amenés à la fabrique à l'état pulvérulent, dans des barriques en bois de 1 mètre de haut et 0m.60 de diamètre.

La pesée et les essais se font en présence de deux employés de la mine et de l'ingénieur de l'usine. On fait une prise d'essai sur chaque barrique. A cet effet, on en verse le contenu sur le sol et on l'étend sous forme de disque ou de tas circulaire de 1m.20 environ de diamètre et de 0m.10 de hauteur; puis, à l'aide d'une longue spatule, on prend en divers points du tas un petit volume de matière, sur laquelle on répète la même opération jusqu'à ce qu'on arrive à n'avoir plus qu'un poids de 1 à 2 kilogrammes de schlich. On procède alors aux essais réglementaires pour la détermination de l'eau hygrométrique et la fixation de la teneur en uranium.

1° *Essai par calcination.* — Il se fait simplement en pesant une quantité déterminée de minerai que l'on fait ensuite sécher rapidement sur une plaque de tôle portée au rouge sombre. Au bout de dix minutes, on pèse de nouveau, et la différence donne approximativement l'eau hygrométrique. La proportion est, en général, de 2 pour 100. Cela fait, on prélève sur le minerai sec trois parts : deux sont soumises immédiatement à l'essai pour urane; la troisième est enfermée dans un sac de toile cacheté à la cire et mise à part, dans un endroit spécial, pour servir ultérieurement de matière d'essai, en cas de dissentiment entre les représentants de la mine et ceux de la fabrique au sujet de la teneur du minerai.

2° *Essai chimique.* — C'est une reproduction en petit du traitement à l'usine. On opère sur 3 grammes de minerai qu'on fait chauffer au bain de sable avec de l'acide azotique moyennement concentré. Au bout de deux heures, l'attaque est complète : on décante, on filtre et on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur qui traverse le filtre ne donne plus, avec le ferrocyanure de potassium, la coloration rouge brun caractéristique de l'uranium (cette couleur ressemble beaucoup à celle que donne le cuivre dans les mêmes conditions). Puis on sature la liqueur filtrée avec du carbonate de soude en excès, et on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique libre. On précipite ainsi la totalité du vanadium, du fer, de la chaux, du plomb, du cuivre, etc., tandis que l'urane reste dans la liqueur. On laisse le dépôt se rassembler pendant quelques heures; après quoi on décante, on lave par décantation à l'eau chaude, on filtre, et on lave à l'eau chaude sur le filtre jusqu'à ce que la liqueur qui traverse, rendue légèrement chlorhydrique, ne donne plus de coloration rouge avec le ferrocyanure de potassium. On décompose alors le carbonate de soude en excès en additionnant la liqueur d'acide chlorhydrique et en faisant bouillir pour chasser l'acide carbonique libre; puis on ajoute de la soude caustique qui précipite la totalité de l'uranium à l'état d'uranate de soude retenant un excès d'alcali. On décante, on filtre et on lave très-peu, à cause de la légère solubilité de l'uranate de soude dans l'eau pure; on dessèche, on détache du filtre, qu'on brûle, on réunit les cendres au précipité et on calcine le tout au rouge sombre dans une capsule de platine. On lave à l'eau chaude après refroidissement pour enlever l'excès de soude, on filtre de nouveau, on sèche, on calcine et on pèse. On a ainsi un certain poids $p$ d'uranate de soude ($NaO, 2U^2O^3$). Le poids $\pi$ correspondant d'oxyde uranoso-uranique ($U^3O^4$) s'obtient par un simple calcul d'équivalents; on trouve : $\pi = 88.6\,p$.

3° *Calcul du prix d'achat.* — D'après cela, la valeur du minerai se détermine immédiatement en cherchant, dans deux tables, construites une fois pour toutes, les prix qui correspondent séparément à la partie entière et à la partie fractionnaire du nombre $\pi$. On les ajoute pour avoir le prix final. Les formules d'après lesquelles ces tables ont été établies sont les suivantes :

$n = 17.39\,h - 103$ pour les valeurs entières de $\pi$.
$n' = 17.39\,k$ pour les fractions.

Dans ces formules, $h$ et $k$ représentent respectivement la partie entière et la partie fractionnaire du nombre $\pi$ ($\pi = h + k$); $n$ et $n'$ désignent le nombre de florins (2 fr. 50) cor-

respondant à 100 kilogrammes de minerai, déduction faite de l'eau hygrométrique. Le prix total payé aux mines par la fabrique est donc : $N = n + n'$, par quintal de minerai sec.

Ce tarif est appliqué, à Joachimsthal, depuis le 8 mai 1876. On remarquera que les minerais ne sont payés qu'à partir d'une teneur de 6 pour 100, comme il est facile de le vérifier d'après les formules précédentes. Elles donnent, en effet : $N < 0$ pour $\pi < 6$.

### § 3. — Traitement à l'usine.

*Matériel et personnel.* — Ils sont peu considérables par suite de l'importance relativement faible de la production.

Le matériel se réduit à un réverbère de grillage pour les minerais, à quelques cuves de dissolution et de précipitation, à deux chaudières fournissant la vapeur employée au chauffage des liqueurs et à divers accessoires dont nous parlerons au fur et à mesure que l'occasion s'en présentera.

Le personnel se compose d'un ingénieur-directeur, d'un contre-maître surveillant, de deux ouvriers spéciaux, de deux manœuvres gagnant de 2 francs à 3 fr. 50 par jour et d'un chauffeur pour les chaudières recevant 1 fr. 75.

*Formule du traitement.* — Elle comprend cinq opérations :

1° Grillage des minerais avec addition d'azotate et de carbonate de soude;
2° Lessivage des minerais grillés;
3° Attaque des résidus par l'acide sulfurique;
4° Précipitation des métaux étrangers par le carbonate de soude;
5° Purification de la liqueur et précipitation de l'uranium.

On fait alternativement le grillage et le traitement des minerais grillés.

*Première opération : grillage.* — Il se fait au réverbère hongrois, muni d'une seule porte de travail et chauffé au lignite. La sole mesure 4 mètres de long sur 3 mètres de large. On y charge 170 kilogrammes de minerai par opération d'une durée totale de quinze heures. La consommation de lignite est d'environ $4^t.5$ par tonne de minerai traité. Le four est conduit par deux ouvriers : un grilleur et un aide, qui retournent de temps en temps les matières à l'aide de râbles en fer. L'opération comprend deux périodes.

*Première période.* — On laisse la température s'élever très-lentement, afin de chasser par le grillage le plus possible de soufre, d'arsenic et de molybdène, en évitant toutefois de déterminer un commencement de fusion, qui empêcherait le grillage de se poursuivre. Au bout de onze heures environ, la température est arrivée au rouge sombre; la première période du grillage est terminée, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfureux ni d'acide arsénieux. Cette période préliminaire est plus courte avec les minerais riches qu'avec les minerais pauvres, et particulièrement qu'avec les minerais pyriteux, ces derniers surtout devant être soumis à un grillage très-lent et très-prolongé. Pendant cette premiere période, la majeure partie du protoxyde d'urane se transforme en peroxyde qui se combine, au moins en partie, à la chaux du minerai.

*Deuxième période.* — On laisse baisser la température et on ajoute à la charge un mélange de 4 pour 100 de son poids d'azotate de soude et de 15 pour 100 de carbonate de soude. Il faut éviter avant tout de fondre ce mélange, qui rongerait rapidement la sole en briques du four. Quand l'azotate et le carbonate de soude ont entièrement perdu leur eau, on recommence de nouveau à chauffer; on porte même la température jusqu'au rouge vif pendant la dernière heure. La durée de cette seconde période est d'environ quatre heures.

L'acide azotique du nitrate de soude complète le grillage et achève la transformation de l'urane en sesquioxyde $U^2O^3$, se comportant avec les bases comme un véritable acide; la soude entre en combinaison avec l'acide sulfurique et l'acide arsénieux produits, ce qui permet d'éliminer ces deux corps par le lavage à l'eau chaude qui suit le grillage.

La soude donne également, avec l'acide tungstique, l'acide molybdique et l'acide vana-

dique, des sels solubles dans l'eau chaude, et qui sont pareillement éliminés, tandis que l'uranate de soude, insoluble dans l'eau pure, reste tout entier dans les résidus du lessivage.

La forte température de la dernière heure a pour but d'amener les matières à un commencement de fusion et d'empêcher ainsi l'entraînement à l'état de poussières d'une partie du minerai grillé quand, à la fin de l'opération, on le fait tomber, par une ouverture ménagée à cet effet dans la sole et derrière la porte de travail, dans un grand bac en tôle (*Pfanne*) disposé au-dessous du four.

Le déchet au grillage est presque nul : l'oxygène fixé et l'addition de soude faisant sensiblement compensation à l'eau et aux autres éléments volatilisés.

On fait tomber le produit de trois grillages consécutifs dans le même bac, qui contient alors environ 500 kilogrammes de matière grillée qu'on porte au lessivage.

*Deuxième opération : lessivage.* — Il se fait dans trois petites cuves en bois de $0^m.60$ de diamètre et $0^m.45$ de hauteur, munies d'un double fond garni de toile. On charge dans chacune 30 kilogramme de minerai grillé, puis on y fait passer d'une façon continue, pendant un jour, de l'eau chaude provenant d'un réservoir supérieur dans lequel arrive un jet de vapeur. On fait l'essai des eaux de lessivage : si elles contiennent une quantité suffisante de vanadium, on leur fait subir le traitement spécial dont nous parlerons plus loin; sinon on les rejette. Elles entraînent, comme nous l'avons dit, les sels de soude formés par le molybdène, le vanadium, le tungstène, l'acide arsénieux et l'acide sulfurique; tandis que, d'autre part, l'uranium, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et l'argent restent dans les résidus avec la gangue. On poursuit le lessivage jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne donne plus, avec le chlorure de baryum, qu'un léger trouble dû au sulfate de baryte. Il faut pour cela généralement moins d'un jour.

*Troisième opération : attaque des résidus.* — Elle se fait dans des cuves identiques aux précédentes. On charge dans chacune 30 kilogrammes de résidus du lessivage, qu'on arrose d'eau chaude additionnée de 15 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés Baumé, bien exempt d'acide arsénieux. On ajoute en même temps un peu d'acide azotique, afin d'achever la transformation de l'urane en sesquioxyde $U^2O^3$. On agite avec une spatule de bois et on continue à verser de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique. On consomme ainsi de $0^k.250$ à 1 kilogramme d'acide azotique avant d'arriver à l'oxydation complète. On laisse au repos deux heures pour donner à l'acide le temps d'agir et de dissoudre le sesquioxyde d'urane. On ajoute ensuite, pour étendre la liqueur, des eaux contenant un peu d'urane et provenant du lavage des résidus de l'opération même. On a ainsi, dans la dissolution sulfurique, l'urane, le cuivre et quelques autres métaux, tandis que le résidu insoluble renferme la silice, le sulfate de chaux, du sesquioxyde de fer et quelquefois de l'argent. On sépare la liqueur par décantation et on lave le résidu plusieurs fois à l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne plus la réaction de l'urane avec le ferrocyanure de potassium. Ce sont les liqueurs de lavage ainsi obtenues qu'on ajoute à la dissolution sulfurique pour l'étendre, comme nous l'indiquions précédemment. Les résidus de ce lavage sont rejetés, à moins qu'ils ne soient assez riches en argent, cobalt ou nickel pour pouvoir être vendus comme minerais.

*Quatrième opération : élimination des métaux étrangers.* — On amène les liqueurs sulfuriques décantées dans deux grandes cuves de 2 mètres de diamètre et 2 mètres de hauteur; on ajoute du carbonate de soude en excès et par petites portions. Le précipité de peroxyde d'urane primitivement formé se redissout dans un excès de carbonate alcalin et colore la liqueur en jaune foncé; par contre, le fer, l'alumine, le nickel et le cobalt se précipitent en totalité à l'état de sesquioxyde, et la chaux à l'état de carbonate. On fait arriver en même temps dans cette cuve diverses liqueurs provenant d'opérations ultérieures dont nous parlerons plus loin. On ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce que l'on ne voie plus trace de précipité d'urane dans l'écume qui surnage au-dessus du bain. Après quelques heures de repos, on décante la liqueur claire et on fait égoutter les résidus

dans des bourses coniques en toile mesurant 0m.60 de profondeur et 0m.20 de diamètre à l'orifice. Le liquide qui s'en écoule est réuni à la liqueur claire et envoyé à une chaudière spéciale. Les résidus retiennent encore un peu d'urane : quand les bourses qui les contiennent ont été suffisamment égouttées, on les aligne au-dessous d'une rigole percée de trous, dans laquelle on fait arriver d'une chaudière une solution chaude de carbonate de soude qui enlève, par son passage à travers les matières, les dernières traces d'urane. On poursuit ce lavage jusqu'à ce que la liqueur qui traverse ne donne plus la réaction caractéristique de l'urane, ce qui nécessite environ six à huit jours. Les liqueurs ainsi obtenues sont renvoyées aux cuves de précipitation et aident à la saturation de l'acide sulfurique. Les résidus dépouillés d'urane sont rejetés, à moins que leur teneur en argent, en nickel ou en cobalt ne permette de les vendre comme minerais. On en met aussi une certaine quantité en réserve, afin de les regriller plus tard avec des minerais d'uranium très-riches.

*Cinquième opération : purification de la liqueur et précipitation de l'urane.* — La liqueur claire provenant de l'opération précédente contient, outre l'urane, un excès de carbonate de soude, un peu d'oxyde de fer et un peu de carbonate de chaux tenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique libre; on la chauffe au moyen de jets de vapeur, dans deux chaudières métalliques mesurant 1m.70 de hauteur et 1m.20 de diamètre. L'acide carbonique libre se dégage et il se forme un léger dépôt de peroxyde de fer et de carbonate de chaux (1) qu'on lave, comme les résidus de l'opération précédente, à l'aide d'une solution chaude de carbonate de soude; on renvoie la liqueur de lavage aux cuves de précipitation. La liqueur claire, qui a pris alors une teinte jaune-paille, est coulée des chaudières dans des cuves en bois mesurant 1m.20 de diamètre et autant de hauteur. C'est dans ces cuves que se fait la précipitation de l'uranium. Le réactif ajouté est différent, suivant que l'on veut obtenir l'uranate de soude jaune clair ou jaune orangé.

α. Pour obtenir l'*uranate de soude jaune clair*, on précipite par la soude caustique, qu'on ajoute jusqu'à ce que la liqueur claire, rendue acide, ne donne plus la réaction de l'urane avec le ferrocyanure de potassium.

β. Pour avoir l'*uranate de soude orangé*, on sature le carbonate de soude par de l'acide sulfurique ajouté peu à peu, et sans excès, jusqu'à ce que la liqueur claire, acidifiée, ne donne plus la réaction de l'urane. Le précipité est alors complet.

Dans les deux cas, on décante la liqueur claire et on place le précipité dans des sacs en toile qu'on tord pour exprimer le liquide contenu et qu'on soumet ensuite à l'action de la presse. Celle-ci se compose simplement d'une table inclinée, de 1 mètre de côté, munie d'une vis de pression. Le mélange boueux de liquide et de matière colorante qui s'écoule des sacs est renvoyé aux cuves de la quatrième opération. Quant au résidu comprimé, il est, au sortir de la presse, desséché lentement à l'étuve, puis placé dans une cuve à double fond garni de toile et lavé à l'eau chaude pour entraîner les dernières traces d'alcali et de sels alcalins. Les eaux de lavage ainsi obtenues sont renvoyées également aux cuves de précipitation des métaux étrangers. Le produit colorant, ainsi purifié, est de nouveau desséché à l'étuve, puis pulvérisé finement à la meule (2), et enfin mis en paquets d'un demi-kilogramme destinés à la vente.

### § 4. — Production annuelle.

On fabrique six espèces de sels, mentionnés dans le tableau suivant :

---

(1) Après un mois de marche, on retire à peine, de chaque chaudière, de quoi remplir une des bourses de toile dont nous avons parlé à propos de l'opération précédente.

(2) Ce broyage se fait au moyen de deux meules verticales couplées sur le même axe et tournant sur une table annulaire horizontale.

| DÉSIGNATION DES SELS | COULEUR | FORMULE CHIMIQUE | PRIX DE VENTE |
|---|---|---|---|
| I. Uranate de soude.......... | Jaune clair. | $NaO.2U^2O^3 + 6HO$. | 57 fr. 50 le kilogramme. |
| II. Id. id. .......... | Orangé. | $NaO.2U^2O^3$. | 57 fr. 50 — |
| III. Id. id. .......... | Orangé vif. | ? | 63 fr. 50 — |
| IV. Uranate de potasse........ | Orangé vif. | $Ko.2U^2O^3$. | 73 fr. 75 — |
| V. Uranate d'ammoniaque...... | Jaune clair. | $AmO.2U^2O^3$. | 62 fr. 50 — |
| VI. Oxyde d'uranium.......... | Noir. | $2UO.U^2O^3$. | 80 fr. 00 — |

La production annuelle de sels d'urane s'élève actuellement à 4,500 kilogrammes. Depuis la création de la fabrique, il en a été livré au commerce 67,207 kilogrammes représentant une valeur de 3,750,000 francs. Ces couleurs trouvent, d'ailleurs, un large débouché tant dans le pays même qu'à l'étranger, pour la fabrication des verres colorés, ainsi que pour la peinture sur porcelaine.

Le tableau suivant montre la progression suivie par la fabrication des sels d'urane à Joachimsthal, depuis 1859 jusqu'en 1876, ainsi que l'importance relative de chacune des six variétés ci-dessus mentionnées dans la production totale. On constatera, en particulier, que l'uranate de soude y joue le rôle principal, tandis que les quatre autres produits n'y entrent que pour une très-faible part et d'une façon pour ainsi dire accessoire, ce qui explique leur cherté relative. Leur préparation diffère, d'ailleurs, peu de celle de l'uranate de soude, que nous venons de décrire.

**Tableau de la production annuelle des sels d'urane à Joachimsthal de 1859 à 1876.**

| ANNÉES | URANATE DE SOUDE | | | URANATE de potasse. | URANATE d'ammoniaque. | OXYDE d'urane. | TOTAUX annuels. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jaune clair. | Orangé. | Orangé vif. | | | | |
| | kilog. | kilog. | kilog. | kilog. | kilog. | kilog. | kilog. |
| 1859 | 588.56 | 995.12 | » | » | » | 112.00 | 1.695.68 |
| 1860 | 1.775.20 | 63.28 | » | » | » | » | 1.838.48 |
| 1861 | 2.178.96 | 578.48 | » | » | » | » | 2.757.44 |
| 1862 | 3.207.12 | 1.301.44 | » | » | » | » | 4.508.56 |
| 1863 | 2.374.40 | 860.16 | » | » | 150.64 | » | 3.385.20 |
| 1864 | 3.032.26 | 2.660.16 | » | » | » | » | 5.692.42 |
| 1865 | 1.177.12 | 1.987.44 | » | » | 933.52 | » | 4.098.08 |
| 1866 | 851.20 | 1.719.76 | » | » | » | » | 2.570.96 |
| 1867 | 1.565.20 | 2.120.16 | 113.28 | 35.84 | 207.26 | 159.60 | 4.221.28 |
| 1868 | 2.387.20 | 1.174.32 | » | » | » | » | 3.562.16 |
| 1869 | 2.199.68 | 1.593.20 | » | » | » | » | 3.792.88 |
| 1870 | 1.739.92 | 1.722.00 | » | 86.84 | » | » | 3.548.72 |
| 1871 | 1.869.28 | 2.133.60 | » | » | » | » | 4.002.38 |
| 1872 | 3.015.04 | 769.44 | » | » | » | » | 3.882.48 |
| 1873 | 3.047.78 | 1.477.28 | 1.96 | 2.24 | 0.66 | 8.71 | 4.538.59 |
| 1874 | 2.278.64 | 1.640.80 | » | » | 2.76 | » | 3.922.20 |
| 1875 | 2.893.39 | 1.476.87 | 225.05 | 0.05 | » | 0.05 | 4.595.41 |
| 1876 | 4.594.00 | » | » | » | » | » | 4.594.00 |
| TOTAUX. | 40.775.55 | 24.273.51 | 360.29 | 124.93 | 1.300.94 | 372.20 | 67.207.42 |

# DEUXIÈME PARTIE

## PRÉPARATION DES SELS DE VANADIUM

### § 1. — Découverte et principaux emplois du vanadium.

Le vanadium a été découvert en 1830 par le Suédois Sefstrœm ; il tire son nom de celui de *Vanadis*, sous lequel était parfois désignée la déesse du Nord, *Fria* (1). Il fut trouvé ensuite par Wœhler, dans la pechblende. Berzélius en fit une première application dans la préparation d'une encre noire formée d'une combinaison de vanadate d'ammoniaque avec la noix de galle ; cette même encre fut ensuite obtenue par Bœttger en remplaçant la noix de galle par le pyrogallol. Le vanadate d'ammoniaque est employé dans les laboratoires, comme réactif du tannin, et, dans l'industrie tinctoriale, à la tranformation, en présence du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, de l'aniline en noir d'aniline.

### § 2. — Présence du vanadium dans la pechblende de Joachimsthal.

La pechblende de Joachimsthal contient environ 0.1 pour 100 de vanadium, à un état inconnu jusqu'ici.

Ce qui semble certain, c'est que l'urane n'est pas la seule substance qui ait de l'affinité pour ce métal, puisque les schlichs provenant de la préparation mécanique et relativement pauvres en urane, sont plus riches en vanadium que les échantillons de minerai massif.

D'atre part, si on analyse les calcaires rouges dolomitiques qui accompagnent ordinairement les minerais d'urane, on trouve qu'ils contiennent toujours de petites quantités de vanadium, alors même qu'ils sont complétement exempts d'urane. Ces mêmes calcaires, dissous dans l'acide chlorhydrique, laissent un résidu rougeâtre présentant à l'œil des paillettes brillantes de fer oligiste et dans lequel est concentrée la totalité du vanadium.

### § 3. — Premiers essais de séparation du vanadium.

Lors de la création de la fabrique d'urane de Joachimsthla, il y a vingt-sept ans, on essaya d'isoler le vanadium, et cela, autant, sinon plus, pour en débarrasser les couleurs d'urane dont il altère la couleur, que dans l'intérêt de la science pure. Voici comment on y parvint.

1° *Grillage avec addition de chaux.* — La pechblende, employée à Joachimsthal à la fabrication des sels d'urane, est très-difficilement attaquables aux acides : aussi, primitivement, la grillait-on avec de la chaux afin de donner naissance à de l'uranate de chaux facilement soluble dans les acides étendus. L'acide employé était l'acide sulfurique ; la dissolution obtenue était ensuite traitée directement pour uranium. Mais il passait généralement avec ce métal un grand nombre de substances étrangères, telles que du molybdène, du tungstène, de l'arsenic et du vanadium, qui se retrouvaient dans le produi final. Comme les composés de l'oxyde d'urane avec les acides tungstique, molybdique, arsénieux et vanadique ont, en général, une couleur gris-pâle, leur présence nuisait beaucoup à l'éclat et à la valeur du jaune d'urane. On était souvent obligé de retraiter les produits trop impurs ainsi obtenus. Bref, cette méthode donnait des résultats peu satisfaisants et on chercha bientôt à la modifier.

2° *Grillage avec addition de soude.* — On remplaça la chaux, ajoutée jusqu'alors au grillage, par un mélange de carbonate et de nitrate de soude, dans le but de faire passer le vanadium, le molybdène, le tungstène et l'arsenic à l'état de sels de soude solubles dans l'eau chaude ; l'uranate de chaux ou de soude, insoluble, devait, au contraire, rester dans

(1) *Berg und Hüttenmanniche Zeitung.* — Année 1877.

le résidu. On soumettait, en conséquence, les minerais ainsi grillés à un lessivage prolongé, de façon à enlever la majeure partie du vanadium et des métaux nuisibles; le reste de l'opération se trouvait par là simplifié et la qualité du produit final améliorée.

Cette manière de voir fut pleinement justifiée, au moins pour ce qui regarde l'urane, et les manipulations diverses que nous venons d'esquisser rapidement en dernier lieu constituent encore aujourd'hui, point pour point, les deux premières opérations de la méthode de traitement des minerais d'urane, décrite dans la première partie de cette Note.

D'autre part, les liqueurs de lessivage étaient traitées pour vanadium: on les additionnait d'acide chlorhydrique, puis on y versait une infusion de noix de galle qu'on neutralisait ensuite peu à peu avec du carbonate de soude. On obtenait un précipité bleu-foncé de gallate de vanadium rendu impur par la présence de tungstène, de molybdène, d'arsenic, de silice et de soude. Ce précipité était séché et calciné, puis traité par l'eau bouillante qui dissolvait le vanadate de soude à peu près seul. La dissolution évaporée donnait du vanadate de soude brut.

C'est en 1856 que ce procédé d'extraction du vanadium fit son apparition à Joachimsthal. Après avoir été appliqué pendant quelque temps, il fut abandonné à cause de l'appauvrissement graduel des liqueurs de lessivage en vanadium. On attribua ce fait à une diminution de richesse des minerais eux-mêmes et, sans plus chercher, on s'en tint là.

### § 4. — Nouvelles tentatives.

Les choses étaient en cet état lorsque, dans ces dernières années, le vanadium, longtemps resté sans application pratique, fut proposé simultanément de plusieurs côtés pour la teinture en noir des cotons et des laines, par la transformation de l'aniline en noir d'aniline. Le vanadium augmente, en effet, l'éclat de la couleur et la netteté de l'impression, il empêche l'attaque des cylindres et des cardes en fer, enfin il permet de régler plus facilement la période d'oxydation de l'aniline. Cette découverte stimula le zèle des chimistes, qui se remirent de nouveau à l'étude. D'autre part, le procédé appliqué jusque-là pour la préparation des sels d'urane commençait à donner de moins bons résultats : on constatait qu'il passait des quantités de plus en plus grandes d'arsenic dans les produits finis, ce qui était une source continuelle de désagréments. Bref, on fit subir aux minerais une analyse qui démontra que, depuis 1856, leur teneur en chaux avait considérablement baissé, pendant qu'en même temps la proportion d'arsenic, de molybdène, etc., s'était notablement accrue. Dès lors tout s'expliquait : la chaux faisant défaut dans le minerai, l'uranium absorbait au grillage la majeure partie de la soude ajoutée, dont il ne restait plus assez pour faire passer la totalité de l'arsenic et des autres métaux nuisibles, à l'état de sels solubles dans l'eau. Par contre, la teneur en vanadium était la même qu'en 1856; seulement, par suite de l'insuffisance de la soude, ce métal restait, en grande partie, avec l'arsenic, le molybdène, le tungstène, etc., dans les résidus du lessivage, ce qui explique la pauvreté des liqueurs.

1° *Grillage avec addition de chaux et de soude.* — Pour remédier à cet inconvénient, la première idée qui vint à l'esprit fut d'ajouter aux minerais à griller, en outre des 4 pour 100 de nitrate et des 15 pour 100 de carbonate de soude, la chaux qui leur manquait. Mais on fut bientôt obligé de renoncer à cet expédient : la soude, ne trouvant plus dans le minerai des absorbants suffisants, réagissait sur les parois siliceuses du four et les détériorait rapidement, pendant que la silice, ainsi introduite dans les liqueurs, apportait plus tard de grandes difficultés à leur filtration.

2° *Augmentation de la proportion de soude.* — On essaya ensuite d'augmenter simplement l'addition de soude, alors sans ajouter de chaux. Mais les inconvénients précédents se manifestèrent avec plus de gravité encore, et cette tentative n'eut pas plus de succès que la première. D'ailleurs, quand on force trop la proportion de soude, la matière se fritte, commence à fondre, et le grillage s'arrête fatalement au bout de quelques heures.

3° *Grillage préliminaire.* — On adopta enfin un procédé qui devait donner de meilleurs

résultats. Le mal résidait surtout dans l'accroissement considérable de la proportion d'arsenic et de molybdène dans les minerais; on soumit ceux-ci à un grillage préalable très-prolongé dans lequel une grande partie de ces deux éléments disparaissait à l'état d'acide arsénieux et d'acide molybdique volatilisés. Ce grillage était suivi d'un lessivage à l'eau chaude pour enlever les parties solubles, puis alors seulement on faisait l'addition de soude et on procéda t à un second grillage.

Cette méthode réussit parfaitement, mais elle était trop coûteuse; on dut l'abandonner.

### § 5. — Dernières recherches.

A. *Grillage avec addition de chaux.* — On entra alors dans une autre voie, toujours en vue de débarrasser les sels d'urane des acides métalliques étrangers et de concentrer le vanadium dans un produit accessoire. Le grillage avec addition de soude ne conduisant pas, dans les conditions présentes, au résultat visé, on essaya un grillage avec addition de chaux dans le but de faire passer l'urane et le vanadium à l'état de sels de chaux facilement solubles dans les acides étendus. On traitait donc le produit grillé par l'acide sulfurique dilué et on avait dans la liqueur, outre la presque totalité de l'urane, le vanadium et les autres métaux étrangers. Lorsqu'on venait ensuite à saturer cette liqueur par une dissolution froide de carbonate de soude, versée en excès et jusqu'à complète redissolution du précipité d'urane, on avait, d'une part, une liqueur renfermant, avec l'uranium, à peine une faible quantite d'acide molybdique et seulement des traces indosables des autres acides métalliques, et, d'autre part, un précipité de carbonate de chaux et d'oxyde de fer contenant, avec le vanadium, la presque totalité de l'arsenic, du tungstène et du molybdène et, en outre, un peu d'uranium si la chaux et le fer ne s'y trouvaient pas en proportion suffisante; on était obligé, dans ce cas, de faire bouillir trois ou quatre fois le précipité avec une dissolution concentrée de carbonate de soude afin d'en extraire l'uranium à l'état d'arsénite d'urane, qui reste dissous dans le carbonate alcalin, même après refroidissement de la liqueur. Ce procédé avait l'inconvénient d'introduire de l'arsenic dans le produit final, puisqu'on réunissait cette dernière liqueur à la première, pour continuer le traitement.

On éluda cette difficulté en ajoutant à la dissolution sulfurique primitive une dissolution neutre de perchlorure de fer (1). Le précipité fourni dans ces conditions par le carbonate de soude était complétement exempt d'urane et la liqueur ne contenait que des traces d'acide arsénique. On réalisait donc ainsi deux grands avantages:

1° On évitait l'introduction fâcheuse de l'arsenic dans les sels d'urane;

2° On concentrait le vanadium dans un produit accessoire, représentant environ le dixième en poids du minerai traité, et par conséquent dix fois plus riche en métal utile.

L'expérience de ce procédé, faite à Joachimsthal en novembre 1877, donna de très-bons résultats.

B. *Traitement du précipité ferreux pour vanadate alcalin.* — On fit en même temps un essai pour l'extraction en grand du vanadium, du précipité d'oxyde de fer et de carbonate de chaux. On dessécha 300 kilogrammes de ce précipité, on les réduisit en poudre fine, puis on les grilla avec du carbonate et du nitrate de soude, et enfin on les lava à l'eau chaude. Les liqueurs de lessivage renfermaient des combinaisons de la soude avec les acides arsénique, vanadique, tungstique et silicique. Pour précipiter le vanadium de cette dissolution, on employa, non plus une infusion de noix de galle comme précédemment, mais une dissolution titrée d'acide gallique dans l'eau; on savait ainsi la quantité de réactif employée. On ajouta d'abord à la liqueur légèrement alcaline une quantité d'acide gallique un peu moins que suffisante pour précipiter la totalité du vanadium; on obtint un préci-

(1) Pour 100 kilogrammes de minerai, on ajoutait 3 kilogrammes de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique.

pité vert sale, gélatineux, lent à se déposer. On additionna alors peu à peu la liqueur d'acide chlorhydrique étendu de manière à la rendre légèrement acide. Le précipité devint floconneux, prit une couleur bleu foncé très-vive et, de plus, se déposa rapidement ; on put alors achever la précipitation du vanadium en ajoutant l'acide gallique goutte à goutte aussi longtemps qu'il se formait un trouble bleuâtre dans la liqueur. Le précipité obtenu fut filtré dans des sacs de toile, puis séché à l'étuve. Il présentait alors une couleur brun noir ou bleue, selon que la température de dessiccation avait été plus ou moins élevée.

Ce précipité cependant était loin d'être pur : il renfermait, outre le vanadium, des composés d'acide gallique avec l'arsenic, le molybdène, le tungstène, la silice et la soude ; sa couleur bleue lui était communiquée par le gallate de vanadium prédominant. Ce produit, calciné, puis lessivé à l'eau chaude, donnait, par évaporation de la dissolution, du vanadate de soude brut ; mais il fallait soumettre ce résidu à un raffinage particulier pour obtenir un sel de vanadium pur. C'était une opération longue et délicate ; on préféra procéder autrement.

On soumit une partie du précipité desséché à un grillage effectué à la température la plus basse possible pour détruire complétement l'acide gallique sans fondre la matière (car lorsque ce fait se produit, on éprouve ensuite de grandes difficultés à éliminer le carbone provenant de la décomposition de l'acide organique). Dans ces conditions, il semblait avantageux de ne pas trop prolonger le premier grillage : lorsque la matière commençait à prendre à la surface une teinte blanchâtre, on la retirait et on la soumettait à un premier lessivage à l'eau chaude pour enlever le vanadate de soude déjà formé. Le résidu était desséché, puis grillé une seconde fois ; on avait alors moins de précautions à prendre puisque, l'acide gallique ayant été en majeure partie éliminé dans le premier grillage, on n'avait plus à redouter la fusion de la matière. Le produit de ce second grillage était lessivé à l'eau chaude comme le premier et on réunissait les deux dissolutions. Le résidu de ce second lavage renfermait la majeure partie de l'acide tungstique et de la silice et un peu d'acide vanadique ; la dissolution, au contraire, contenait, outre le vanadate de soude, de l'arséniate et de l'arsénite de soude, du molybdate, du tungstate et un peu de silicate de soude. Comme la majeure partie de l'arsenic y était à l'état d'acide arsénique, il fallait, pour l'éliminer, le réduire d'abord à l'état d'acide arsénieux, au moyen d'un courant d'acide sulfureux amené dans la liqueur chaude rendue acide.

Quand on jugeait la réduction achevée, on expulsait l'acide sulfureux par la chaleur et on faisait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. L'arsenic se précipitait à l'état de sulfure $AsS^3$ entraînant avec lui le sulfure de molybdène $MoS^2$, tandis que le sel vanadique était ramené à l'état de sel hypovanadique, qui colorait la dissolution en bleu foncé. La liqueur, après expulsion de l'acide sulfhydrique par la chaleur et séparation du soufre précipité, retenait encore l'acide tungstique et la silice. On s'en débarrassait en évaporant à sec la liqueur additionnée d'acide sulfurique et en reprenant le résidu par le même acide qui laissait insolubles ces deux substances. La dissolution de sulfate de vanadium était ensuite neutralisée par la soude caustique ajoutée en excès, puis soumise à l'action oxydante d'un courant de chlore pour transformer le sel hypovanadique en sel vanadique ; il se formait ainsi du vanadate acide de soude, qui colorait la liqueur en rouge orangé. On faisait bouillir pour chasser le chlore libre et détruire ses composés oxygénés, puis on saturait la liqueur d'ammoniaque et on l'abandonnait à elle-même jusqu'à ce qu'elle fût devenue presque incolore, ce qui indiquait la formation de vanadate neutre de soude. Lorsque la liqueur était devenue complétement froide, on y jetait un morceau de sel ammoniac assez gros pour n'être pas entièrement dissous ; il se précipitait alors du vanadate d'ammoniaque à l'état de poudre blanche, fine, complètement insoluble dans une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce précipité était lavé, d'abord avec une dissolution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, puis à l'alcool ; on obtenait de cette façon du vanadate d'ammoniaque très-pur.

### § 6. — Conclusion.

Cette méthode, malgré les bons résultats qu'elle a fournis, est encore beaucoup trop compliquée pour pouvoir être confiée à de simples ouvriers et être rendue, par suite, économique. Quoi qu'il en soit, il faut espérer que de nouvelles recherches, basées sur ces expériences, permettront bientôt de développer la fabrication de ces intéressants produits. Jusqu'ici il n'a été préparé que des quantités insignifiantes de sels de vanadium et, à l'heure qu'il est, ce métal est bien plutôt encore une curiosité de laboratoire qu'un produit vraiment industriel. L'usine de Joachimsthal est appelée à rendre de grands services aux industries tinctoriales en poursuivant, avec persévérance, les intéressantes recherches qu'elle a faites à ce sujet depuis quelques années; mais c'est seulement lorsque ses produits seront descendus à un prix acessible que le vanadium pourra être véritablement classé parmi les métaux utiles. Il a figuré à l'Exposition universelle de 1878 de l'acide vanadique, du vanadate de soude et du vanadate d'ammoniaque provenant de Joachimsthal; mais leur prix est encore très-élevé : il atteint 90 francs le kilogramme pour le vanadate de soude. (*Annales des Mines.*)

---

# EMPLOI DES SELS DE VANADIUM DANS L'INDUSTRIE (1)

## D'APRÈS DIVERS AUTEURS

### Noir d'aniline au moyen de vanadium.

C'est à John Lightfoot, l'inventeur même du noir d'aniline, qu'appartient aussi le mérite d'avoir le premier indiqué le vanadium comme le métal le plus apte à déterminer la formation du noir (1870-1871). Plus tard, Pinkney fit breveter l'application des sels de vanadium et d'uranium, en combinaison avec des sels de nickel dans la fabrication du noir; mais pendant quelques années ces procédés restaient encore sans emploi pratique, auquel d'ailleurs le prix exorbitant du vanadium s'opposait catégoriquement. En 1876, M. A. Guyard attira de nouveau l'attention des chimistes sur le nouvel agent pour lequel il plaida d'autant plus efficacement qu'il indiqua les proportions minimes suffisantes pour effectuer l'oxydation de l'aniline. D'après lui, 1 partie de chlorure de vanadium pouvait transformer 1000 parties de chlorhydrate d'aniline en noir. M. G. Witz, vice-président de la Société industrielle de Rouen, reprit le même sujet et en en approfondissant l'étude jusque dans ses derniers détails, il arriva à procurer au vanadium la sanction de la pratique. Il trouva que l'action de ce nouvel oxydant était beaucoup plus énergique qu'on ne l'avait dit jusqu'alors, et il établit ce fait industriellement avec une précison mathématique, en démontrant nettement tous les avantages que présentent les composés vanadiques au praticien; ayant prouvé expérimentalement qu'ils étaient préférables à tous les autres agents d'un genre analogue, il a rendu facile leur application directe dans l'impression.

M. Witz a trouvé qu'en pratique $1^{\text{millig}r.}$,3 de vanadium pour 1 kilogramme de couleur, renfermant 80 grammes de chlorhydrate d'aniline, est plus que suffisant pour déterminer l'oxydation de l'aniline en noir. Par une exposition des pièces de deux à trois jours dans les chambres d'oxydation à 25 degrés chaleur et 20 degrés humidité, la couleur s'oxyde complétement et elle est ensuite soumise aux opérations ordinaires pour être terminée. D'après les indications données le poids nécessaire de vanadium s'élève donc à $^1/_{61700}$ du poids du sel d'aniline ou à $^1/_{42500}$ du poids de l'huile d'aniline. Comme prix de revient, le nouveau procédé au vanadium est beaucoup meilleur marché que l'ancien au sulfure

---

(1) Documents recueillis par la maison Aktie-Bolaget Urda, de Stockholm, fabricant les sels de vanadium.

de cuivre, ce qui découle clairement de la comparaison suivante. Le noir d'aniline Lauth se compose de :

| | |
|---|---|
| Eau | 5 litres. |
| Amidon blanc | 1 kilogramme. |
| — grillé | 1 — |
| Aniline | 1 — |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 500 grammes. |
| Chlorate de potasse | 500 — |

Cuire et à froid :

| | |
|---|---|
| Sulfure de cuivre en pâte | 500 — |

Au moment de s'en servir :

| | |
|---|---|
| Acide muriatique 21° Baumé | 900 — |

Dans cet exemple, 5 centigrammes de vanadate d'ammoniaque produisent le même effet que les 500 grammes de sulfure de cuivre d'une valeur d'environ 50 *cts.*, ce qui constitue donc une économie incomparable surtout en prenant en considération nos prix abaissés du vanadate.

Mais la proportion a encore été réduite, et pour ce genre de couleurs M. G. Witz emploie 1 milligramme de vanadium réel par kilogramme de pâte destinée à l'impression au rouleau, soit 1 millionième du poids.

En tenant compte du fait que les amidons fortement grillés, employés comme épaississant des couleurs noir d'aniline, ralentissent considérablement l'oxydation de l'aniline ; il est entendu que dans des cas pareils il faut forcer la dose de chlorate et de vanadium. Ainsi, pour une couleur épaissie seulement à l'amidon grillé foncé (destinée à des impressions fines) et renfermant sur 1000 grammes 150 grammes de sel d'aniline et environ 60 grammes de chlorate, on adopte en pratique avantageusement une proportion de 1 centigramme de vanadate d'ammoniaque par kilo de couleur.

Quant à la forme sous laquelle le vanadate d'ammoniaque entre dans la confection des couleurs, il est à ajouter que ce n'est pas à l'état tel quel qu'il s'emploie, mais comme il est difficilement soluble, surtout dans des solutions salines (ainsi dans le sel ammoniaque dissous il est entièrement insoluble), il vaut mieux le transformer en composé soluble avant de s'en servir. A cet effet, on le traite par l'acide muriatique ; il se forme une solution rouge orangé renfermant le chlorure supérieur de vanadium correspondant à l'acide vanadique. Celui-ci ne tarde cependant pas à se décomposer, avec émission de chlore et réduction en chlorure vanadeux qui est d'un beau bleu. Il est donc à conseiller, comme l'a fait M. G. Witz, de préparer dès le début ce composé stable et bien caractérisé, ce qui se fait aisément en ajoutant, pendant la dissolution, une substance réductrice. On dissout par exemple 10 grammes de vanadate d'ammoniaque dans 40 grammes d'acide muriatique un peu étendu, dans une capsule de porcelaine chauffée légèrement, et on ajoute par petites doses de la glycérine, en maintenant l'ébullition jusqu'à ce que la couleur du liquide ait passé au vert foncé et qu'il ne reste plus de particules non dissoutes. Puis on étend le tout avec une quantité déterminée d'eau, par exemple avec 10 litres, et on conserve la solution dans un pot fermé. Mettons le cas qu'il s'agisse d'une couleur noir d'aniline à l'amidon grillé foncé exigeant 1 centigramme de vanadate d'ammoniaque par kilo A une portion de 10 kilogrammes de cette couleur il faudrait donc ajouter 100 grammes ou 100 centimètres cubes de la solution vanadique susdite. En procédant de la manière indiquée et en évitant des solutions trop concentrées de vanadium, on a plus de commodité dans les pesées de ce dernier et plus de garantie de sa parfaite distribution dans la couleur.

Les noirs d'aniline au vanadium se prêtent à tous les genres de fabrication par impression et supportent parfaitement le vaporisage, après oxydation préalable dans les articles *association de noir d'aniline, rouge d'alizarine vapeur,* etc. Là où ils se trouvent associés aux mordants destinés à être teints en alizarine ou garancine, ils offrent l'avantage incontes-

table sur les noirs au sulfure de cuivre de laisser intacts ces mordants. En outre, les noirs au vanadium sont moins susceptibles d'attaquer les râcles et le rouleau que ceux au sulfure de cuivre, vu la tendance de ce dernier de s'oxyder à l'air et de passer à l'état composé soluble, qui n'est plus inoffensif pour l'acier. Par la même raison, les couleurs au vanadium se conservent mieux, à moins qu'on ne s'écarte trop des proportions de vanadium indiquées ci-dessus.

Enfin, en se rappelant la régularité avec laquelle de plus fortes doses de vanadium accélèrent progressivement l'oxydation de l'aniline, on a toute la facilité de régler à volonté la durée de l'aérage.

Tous ces avantages passés en revue, nous n'oublierons cependant pas de parler d'un tout nouveau fait qui, comme nous espérons, amènera l'adoption générale du vanadium dans la fabrication des noirs : c'est la découverte d'une nouvelle huile d'aniline fournissant un noir inverdissable.

Nous savons que les moyens ordinaires d'empêcher le verdissage du noir d'aniline sont plus ou moins imparfaits ; ainsi le passage en bichromate, sulfate de fer et acide, auquel on ne pourrait du reste avoir recours que dans un nombre restreint de cas, n'est pas souvent employé ; le noir ainsi « suroxydé » est toujours un peu terne et le blanc souffre de manière à être difficile à nettoyer. La découverte d'une huile spéciale d'aniline, qui dès le début produit un noir, ne cédant plus ou faiblement aux influences acides et réductrices, fait donc pour ainsi dire époque dans l'histoire du plus solide des noirs ; et il est à prévoir qu'au bout d'un certain temps le nouveau produit se substituera pour beaucoup de genres à l'huile d'aniline ordinaire (1).

Mais ces noirs, montant plus difficilement que les noirs ordinaires et réclamant une intervention oxydante plus énergique, nécessitent l'emploi du vanadium dont la dose doit, en outre, être augmentée considérablement en comparaison des proportions indiquées plus haut.

Ce noir peut être composé de la manière suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 5500 | grammes. |
| Amidon blanc | 1250 | — |
| — grillé foncé | 420 | — |

cuire, et à 50° centigrades ajouter :

| | | |
|---|---|---|
| Huile d'aniline de d'Andiran et Wegelin | 800 | grammes. |
| Acide muriatique 21° Baumé | 800 | — |

à froid :

| | | |
|---|---|---|
| Chlorate de soude | 420 | grammes. |
| Eau bouillante | 500 | — |

Ajouter au moment de s'en servir :

| | | |
|---|---|---|
| Solution vanadique, 10 grammes pour 1 litre. | 200 | grammes (2). |

On oxyde dans les chambres d'aérage pendant deux jours ; on passe ensuite en bain de bichromate de potasse 5 grammes par litre à 70 degrés ; puis on lave et on savonne. Il est à remarquer qu'au lieu de prendre dans la recette susdite les proportions indiquées d'aniline et d'acide muriatique, on fait mieux de neutraliser à point l'aniline par l'acide en se servant de l'excellent réactif, proposé par M. G. Witz, c'est-à-dire on ajoute à ces 800 grammes d'aniline de l'acide muriatique jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur introduites dans une dissolution très-étendue de violet de Paris (1 gramme pour 1 litre) produisent le virage du violet au bleu ou bleu verdâtre.

---

(1) Ce sont deux maisons de Mulhouse, Cl. Courtois et Comp. et d'Andiran et Wegelin, qui livrent au commerce, la première du chlorhydrate d'aniline solide, la seconde de l'huile d'aniline liquide, toutes les deux préparations douées de ce remarquable caractère d'engendrer un noir inverdissable.

(2) La préparation de cette solution a été indiquée plus haut.

N'oublions pas d'ajouter que le développement de ce noir inverdissable exige un degré plus élevé d'humidité que le noir ordinaire, et, par cette raison, on pourrait donc aussi introduire dans la couleur uue certaine quantité de sel ammoniaque qui, comme substance hygroscopique, jouerait un rôle utile.

On peut enfin remplacer dans la couleur de l'huile de d'Andiran par l'aniline ordinaire, en ne dépassant pas certaines limites, ce qui marquerait une petite économie, l'aniline ordinaire étant meilleur marché, et donnerait lieu à un montage plus facile de la couleur tout en produisant un noir non verdissant.

---

## Teinture en noir d'aniline au moyen du vanadium.

C'est M. A. Guyard qui le premier proposa le vanadium pour la teinture en noir d'aniline des fibres textiles d'origine quelconque. Pour la teinture des écheveaux de coton le bain se composerait de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse ou de soude et d'une quantité minime de vanadium. Ainsi en employant pour la teinture de 100 kilogrammes de coton filé 5 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline, il suffirait pour l'obtention du noir 2 kilogrammes de chlorate de potasse et 1gr.5 de vanadate d'ammoniaque. M. Witz avait proposé comme maximum de la dose nécessaire de composé vanadique $^{1}/_{3000}$ du poids du chlorhydrate d'aniline, en opérant par aérage, mais la teinture par voie humide est aujourd'hui préférée.

Le développement de la teinte noire s'effectue proportionnellement d'autant plus vite que le bain est plus riche en vanadium, ce qui permet de régler à volonté la durée de la teinture. Comme solidité et beauté, le noir ne laisse rien à désirer et équivaut, dans tous les cas, à celui obtenu dans les mêmes conditions à l'aide des procédés anciens.

Pour la teinture de la soie, M. Guyard conseille d'ajouter au bain de teinture, en outre, 30 à 50 grammes de gomme arabique; on réalise ainsi des résultats tout à fait satisfaisants; la soie ne perd en rien de son éclat et brillant, et la teinture peut se terminer en une seule opération. Pour la teinture de la laine il faut, d'après le même auteur, bien la dégraisser, avant de l'introduire dans le bain, et ce dernier doit renfermer deux à trois fois plus de sel d'aniline que celui employé pour la teinture du coton. La fixation du noir se termine par un bain de chromate.

M. Hommey donne d'intéressants détails sur la teinture des tissus de laine en noir d'aniline par l'intermédiaire du vanadium; en employant ce dernier, des préparations préalables du tissu en bichromate de potasse, en sulfate de cuivre et en acide deviennent superflues : il suffit d'une teinture de vingt à trente minutes dans le bain de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse et de vanadate, puis un passage au foulard et enfin une exposition dans une chambre chaude. Le lendemain on détermine la transformation du vert foncé en noir par le passage en bichromate. On obtient un beau noir, résistant au lavage et au dégorgeage, avec les proportions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 1000 | grammes. |
| Chlorhydrate d'aniline | 80 | — |
| Chlorate de potasse | 40 | — |
| Acide muriatique | 5 | — |
| Vanadate d'ammoniaque | 0gr.1 | |

L'auteur propose, pour arriver à une fixation complète et régulière, de procéder de la manière suivante : on imbibe d'abord le tissu de la dissolution du sel d'aniline et du chlorate, en faisant bien entrer le bain dans l'intérieur du tissu par un passage au foulard, puis on répète les mêmes opérations sur le bain additionné du vanadate. Ce procédé convient également pour les tissus mixtes, par exemple, pour la laine mélangée avec du coton ou de la soie. Le noir montant plus facilement sur la fibre cotonneuse, on arrive à produire sur les articles laine et coton des effets de double nuance; ainsi, en teignant en bain plus étendu, on obtient par le chromatage final du noir légèrement violacé sur le coton et un jaune brun olivâtre assez estimé sur la laine.

AUTRES COULEURS OBTENUES

Nous citons ici encore quelques autres réactions et transformations auxquelles les composés vanadiques peuvent donner lieu et qui, tôt ou tard, pourraient être utilisées en pratique.

L'extrait de campêche se transforme, sous l'influence du chlorate de potasse et des sels de vanadium, en une matière colorante jaune qui teint la soie en jaune d'or magnifique.

Dans les mêmes conditions, le chlorhydrate de toluidine solide donne naissance à un nouveau colorant, qui produit sur soie de belles teintes bronzes à reflet cuivrique.

Avec les décoctions d'extrait [de campêche, on réalise de jolies teintes noires, en remplaçant dans la teinture du noir chromé ordinaire le chromate par le vanadate.

En Angleterre, on produit des bruns au cachou, à l'aide d'un bain de cachou et de chlorure de vanadium ou vanadate d'ammoniaque.

Il est très-probable que dans les couleurs cachou par oxydation, appliquées en impression, le vanadium se substituerait avec avantage aux agents oxydants ordinaires employés jusqu'à présent : aux sels de cuivre, de fer, etc. De même, il rendrait des services dans les couleurs de naphtylamine, alcaloïde qui, dans ses réactions et métamorphoses, montre tant d'analogie avec l'aniline et qui nous a déjà fourni une série mode, gris, puce, etc., en le soumettant à l'action des oxydants dans des conditions pareilles à celles de la formation du noir d'aniline.

A un autre genre de réactions, qui ne rentre pas dans l'art des toiles peintes, appartient celle indiquée par MM. Schmid et Baldensperger, qui ont préparé de la fuchsine au moyen de l'aniline, de la nitrobenzine et de quantités minimes de vanadium. Ce dernier joue ici le même rôle que dans la production du noir d'aniline ; il transporte l'oxygène de la nitrobenzine à l'aniline, en la transformant en rosaniline, comme il transporte l'oxygène des chlorates au même alcaloïde en le changeant en noir.

Un fait, concernant le vanadium, qui mérite de fixer l'attention des chimistes, a été communiqué par M. Roscoe :

Si la solution rouge foncé, obtenue en dissolvant le pentoxyde de vanadium (acide vanadique) finement pulvérisé dans de l'acide sulfurique concentré bouillant, est diluée avec cinquante fois son poids d'eau et mise à digérer avec du zinc métallique, le liquide change rapidement de couleur en passant par toutes les teintes du bleu ou vert, jusqu'à ce qu'après quelque temps il conserve une teinte permanente lavande ou violet. Le vanadium est alors contenu en solution au plus bas degré d'oxydation, à l'état de sulfate ; ce composé absorbe l'oxygène avec une telle avidité qu'il décolore l'indigo et les autres matières colorantes végétales aussi rapidement que le chlore lui-même, et agit beaucoup plus puissamment qu'aucun autre agent réducteur connu.

---

## Emploi des composés de vanadium pour la fabrication des encres.

Les dissolutions des vanadates alcalins, surtout celles des vanadates acides, mêlées avec de l'infusion de noix de Galle, produisent une liqueur d'un noir tout à fait foncé, qui ressemble tout à fait au tannate de sesquioxyde de fer, en sorte qu'elle peut servir comme excellente encre. Déjà, le célèbre Berzélius dit de cette encre qu'elle soit « la meilleure dont on puisse se servir. » Elle a l'avantage, sur les encres ordinaires au fer, de la plus grande résistance vis-à-vis des réactifs ; ainsi, les alcalis étendus jusqu'au point où ils n'altèrent pas le papier, ne la dissolvent pas, les acides la font passer au vert brûnâtre, mais ne l'enlèvent pas ; en outre, elle est plus noire et plus coulante que l'encre au tannate ferrique, puisqu'elle consiste en une dissolution et non en un précipité délayé dans une solution de gomme. Il ne se produit pas de précipité dans la liqueur, même avec le temps.

M. le docteur R. Boettger, ayant fait des études spéciales sur cette question, vient de préparer une encre au moyen de l'acide gallique et du vanadate d'ammoniaque, qui paraît répondre à toutes les exigences auxquelles doit répondre une véritable encre de sûreté, et, en tenant compte des prix réduits du vanadium, elle ne reviendrait pas beaucoup plus cher que l'encre ordinaire de bonne qualité.

#### BRONZE D'OR ET JAUNE D'OR

Avec l'utilisation du vanadium dans la teinture et dans la fabrication des encres, le nombre des applications dont il est susceptible n'est pas encore épuisé. Ainsi, M. B. W. Gerland a fait des essais sur l'emploi de l'acide métavanadique comme substitut du véritable bronze d'or. Il trouva qu'une solution de sulfate de cuivre pur et de chlorure d'ammonium, additionnée de vanadate d'ammoniaque et chauffée avec précaution, donne naissance à un corps d'une couleur jaune d'or jusqu'à orange magnifique; ce nouveau corps se sépare du liquide sous forme de paillettes brillantes, qui se laissent facilement délayer dans la gomme ou dans les vernis, couvrent bien, sont inaltérables à l'air et ne cèdent en rien au véritable bronze d'or.

#### EMPLOI DANS LA CHIMIE ANALYTIQUE

Dans la chimie analytique, le vanadate d'ammoniaque ne trouve jusqu'à présent qu'un emploi rare, quoique les belles et sensibles réactions qu'il détermine avec le tannin, l'aniline, etc., puissent être mises à profit dans de nombreux cas.

Le vanadate d'ammoniaque est à recommander pour la recherche dans les vins rouges de matières colorantes étrangères, peut-être aussi du tannin, introduits frauduleusement; les vins rouges vrais donnent lieu à des teintes rouges brunes foncées, tandis que, par exemple, du Bordeaux contenant du tannin se transforme en une liqueur semblable à l'encre.

#### EMPLOI EN PHOTOGRAPHIE

Enfin le vanadium est susceptible d'être utilisé en photographie. M. James Gibbon (*Chemical News*) communique qu'un papier, passé par une solution de sel vanadique, exposé au soleil et traité par des sels d'urane produit une image distincte. De même, un mélange de sel de vanadium et d'argent donne, par un traitement analogue au vitriol de fer, un dessin bien tranché. Le bivanadate de potasse en présence de matières organiques devient, sous l'influence de la lumière solaire, vert, ensuite bleu.

---

## UTILISATION ET PROPRIÉTÉS DES LAITIERS DE HAUTS-FOURNEAUX

Par M. Charles Wood.

(Communication faite à la Société des Arts de Londres.)

Les déchets énormes consistant en laitiers ou scories de hauts-fourneaux ont toujours été une des difficultés sérieuses de l'industrie du fer. En prenant la moyenne de tous les districts d'Angleterre, on trouve 25 quintaux de laitier par tonne de fer fabriqué, et les comptes officiels du fer fondu pendant l'année dernière signalent une production de laitiers qui ne s'élève pas à moins de 8 millions de tonnes. L'espace occupé par cette masse, lorsqu'elle est entassée à l'avenant, est d'environ 4,760,000 mètres cubes ou deux fois environ le volume de la Grande Pyramide, tandis que celui du fer n'occupe que $^1/_6$ de la même étendue.

Or, il existe une grande différence entre le fer et son déchet, car, tandis que le premier est répandu et trouve son utilité dans tous les coins du monde, — depuis l'hameçon au bout de la ligne du pêcheur ou du ressort filiforme d'une montre; depuis le magnifique bâtiment à vapeur ou les nombreux travaux sur les divers chemins de fer, jusqu'aux

splendides planchers de la plupart de nos édifices publics, ou les fils petits, mais infiniment longs, de nos télégraphes, — tandis que le fer a été introduit dans toutes les branches des arts et des sciences, son compagnon, le laitier, est resté dans les usines, ruine affreuse gâtant le paysage, [absorbant dans son inutilité comme 6 millions de francs par an, détruisant pour jamais des centaines d'acres de terre propres à l'agriculture, formant tache sur la surface du sol et se dressant comme une borne pour montrer les lieux d'où l'on extrait le fer, ce métal précieux dont le développement a si fort contribué à l'état actuel de notre civilisation.

Cet état de choses cessera-t-il entièrement? Pour l'instant, cela me paraît impossible, tant qu'on produira de si énormes quantités de fer et que les tas de laitiers iront toujours en augmentant, sans que ces matières aient la chance de devenir un produit marchand. Cependant, il est incontestable que les laitiers des hauts-fourneaux possèdent plusieurs propriétés remarquables qui peuvent, dans certaines localités, recevoir des applications utiles aux arts et aux sciences, et donner, point très-important, un profit considérable.

Il est d'autres laitiers produits dans plusieurs opérations métallurgiques, — telles que la fusion des minerais de cuivre, de plomb, de zinc et d'étain, — dont on ne fait aucun usage; mais il en est d'autres aussi, ou cendres, qui se forment par la fabrication du fer forgé et qui, pour la plupart, sont refondus en ne laissant ensuite qu'un minime volume de déchets. Quant à ce résidu définitif, l'auteur n'en connaît aucune utilisation.

Le laitier de hauts-fourneaux, provenant de la fabrication du fer fondu, est ordinairement de couleur grise, de la même consistance que le verre fondu, substance à laquelle il ressemble beaucoup en divers points et particulièrement lorsqu'on met en fusion des minerais très-siliceux. Il est très-fluide et possède une température bien supérieure à celle du point de fusion de la fonte de fer, et ce qui le prouve, c'est que si l'on met un morceau de fonte de fer dans un bloc ou wagon de laitier fraîchement fondu, il fond rapidement. A cette haute température, le laitier contient une grande quantité de gaz, dont une portion considérable se dégage lorsqu'il se refroidit ou devient solide. Cela est d'autant plus vrai qu'un gros bloc ou balle, suivant le terme technique, brûlera souvent une heure ou deux après la coulée, par suite de l'accumulation de ce gaz dans son intérieur. L'éclatement de ces balles peut arriver constamment dans les usines à fer et constitue une source de danger, à cause du laitier liquide qui n'est plus contenu par la croûte extérieure, qui s'effondre après que le bloc a éclaté. On y remédie partiellement en faisant trouer la partie supérieure de la croûte avant le départ des fourneaux. D'un autre côté, le moindre dérangement dans le travail du fourneau est tout à fait suffisant pour altérer la nature du laitier, et souvent, dans une demi-heure, le laitier passera du gris à un noir parfait. Cette couleur indique habituellement une fusion imparfaite et le laitier se trouvera contenir une plus grande proportion de fer qu'il ne devrait.

Telle est donc la matière contre laquelle les conducteurs de hauts-fourneaux ont à lutter et qui est leur *bête noire*.

Depuis un grand nombre d'années, le laitier n'a été employé que pour les routes et il continue encore largement d'avoir le même usage. Dans le Northamptonshire et dans certains districts du Yorkshire tout le laitier produit est vendu avec un profit considérable. Il y a, toutefois, des exceptions locales. Le plus grand consommateur de laitier est, peut-être, M. John Fowler, membre de l'Institut des ingénieurs-mécaniciens et ingénieur de la *Tees Conservancy Commissionners*, dont les travaux à la digue de l'embouchure de la Tees méritent d'être rangés parmi les plus intéressants du royaume. Pour ces constructions, M. Fowler consomme quelque chose comme un demi-million de tonnes de laitier par an. Un travail semblable se poursuit à Barrow-in-Furnerss, avec le laitier produit aux fourneaux d'hématite de cette ville; mais, par suite de la grande proportion de chaux contenue dans ce laitier, son choix doit être fait avec la plus grande attention.

Le premier pas qu'on ait fait dans l'utilisation du laitier a été de tenter, à plusieurs reprises, de le faire couler liquide, tel qu'il sort du fourneau, dans des moules, ou, en d'autres termes, de faire des moulages de laitier.

A première vue, cette idée paraît assez naturelle. Voilà, en effet, une matière que l'on

rejette à l'état liquide et qui, cependant, pourrait être coulée dans des moules et recevoir des empreintes presque aussi bien que la fonte. D'un autre côté, ces moulages, lorsqu'ils sont réussis, sont d'une excessive durée et d'un aspect même très-beau. Cette idée du moulage a été si séduisante que, pendant les cinquante dernières années, le *Patent office* a enregistré presque annuellement les essais de quelque inventeur convaincu qu'il lui serait possible de mouler avec succès ce traître fluide et de le faire servir avantageusement, d'une manière ou d'autre, dans les arts industriels.

Essayer de décrire ces divers systèmes, ou même de les esquisser, serait long et oiseux, et les remarques suivantes donneront une idée générale des difficultés qui se sont présentées.

Nous avons déjà indiqué la température élevée à laquelle le laitier quitte le fourneau : elle est de 1649° centigrades; mais lorsqu'il est mis en contact avec un corps froid, en forme de moule, il perd rapidement sa chaleur et, par suite, se contracte subitement. La surface de contraction se remplit de fentes ou fissures fines, de sorte que, lorsque la masse est entièrement consolidée dans les moules, ces fentes traversent complétement le moulage, et que celui-ci tombe en morceaux si l'on vient à l'exposer à l'air. Cette circonstance est d'autant plus contrariante que, lorsque le laitier est coulé en grande masse, c'est-à-dire dans un trou de sable de 2 à 3 mètres de profondeur et contenant de 30 à 40 tonnes, il y a une si énorme accumulation de chaleur qu'il se recuit lui-même, que l'extérieur de la masse est maintenu à une haute température et que, si on laisse le refroidissement s'opérer lentement et sur place, il n'existe pas une seule fissure. Dans ce cas, le laitier devient si résistant et si dur qu'on peut le transporter comme du granit et l'employer pour le pavage des rues.

A tous les nombreux insuccès qu'on a éprouvés dans le moulage du laitier, il faut, toutefois, opposer une heureuse exception. Elle est due au procédé décrit dans la patente connue de Woodward, et, bien que ce procédé n'offre absolument rien de nouveau, il est arrivé, grâce à la persévérance de M. Dobbs, ingénieur des fourneaux de MM. Vangham et Comp., à donner des résultats suffisants pour que la Compagnie qui l'exploite ait pu distribuer un beau dividende. Le succès a été éminemment pratique et paraît reposer surtout sur deux points :

*Premièrement.* — La rapidité avec laquelle les moulages sont enlevés des moules et placés dans les fours à recuire, où la température est constamment maintenue presque égale au point de fusion du laitier, et où la chaleur, une fois les fours remplis, est si graduellement abaissée que les moulages se refroidissent uniformément à l'extérieur et à l'intérieur, que la contraction est ainsi égalisée dans la masse entière, qu'on évite les sillons à l extérieur, et que les petites fissures de la surface ne dépassent pas de beaucoup l'épaisseur de la croûte ;

*Secondement.* — Le fait qu'on n'a essayé de former que des blocs solides rectangulaires d'un certain volume.

Les moules qui servent à cette opération sont en fonte de fer; ils sont rangés sur une table circulaire qui tourne sur elle-même et vient présenter successivement chacun de ces moules au jet de laitier liquide sortant du haut-fourneau. Au fur et à mesure que les moules se remplissent et que le laitier se fige, on fait tomber, par une disposition particulière, les blocs moulés qui sont encore dans un état peu consistant, quoique consolidés. On les place immédiatement dans les fours à recuire, qui sont toujours maintenus à une température élevée, de façon que le bloc n'éprouve pas de refroidissement, — les fours sont de petites dimensions et, lorsqu'ils sont remplis, on les ferme hermétiquement et on les laisse refroidir d'eux-mêmes. Il y a soixante-dix moules environ par machine, et plus ils sont tenus très-chauds et mieux cela est. En même temps, pour prévenir le refroidissement du laitier fondu à mesure qu'il coule dans les moules, ceux-ci reçoivent un enduit épais de craie ou de chaux après chaque moulage, la chaux étant non-conductrice et servant aussi à faciliter le moulage du bloc.

On emploie de grandes quantités de ces briques ou pavés dans le nord de l'Angleterre

pour passages, écuries, cours et rues ; ces produits se recommandent par leur durée, leur uniformité et leur aspect très-agréable. D'après une série d'essais faits récemment pour vérifier la résistance de ces blocs à l'écrasement, quelques-uns se sont comportés comme le granit le plus dur.

Après ce procédé pour tirer parti du laitier fondu vient celui de M. Bashley Brittain, au moyen duquel on convertit cette matière en verre propre à fabriquer des bouteilles ou d'autres objets pour lesquels il n'est pas essentiel d'avoir du verre d'un blanc pur. Voici, d'après le directeur de la *Brittain's Glass Company*, les principaux points intéressants de cette fabrication.

On recueille le laitier à sa sortie des hauts-fourneaux avec de grandes poches montées sur roues, contenant environ 500 livres. Dans cet état, il peut être porté à une distance considérable à la verrerie, où il est versé dans un fourneau à gaz régénérateur de Siemens, connu sous le nom de *fourneau-cuve de fusion continue*. La matière est fondue et amalgamée dans une cuve à fusion, puis elle coule à travers un pont dans une chambre inférieure, appelée bassin collecteur. Les ouvriers retirent le verre de ce bassin par une série de trous et le façonnent en bouteilles ou autres articles usuels de la manière ordinaire. Par cette disposition, le chargement et le soutirage du verre liquide sont continus et se font sans interruption du lundi matin au samedi soir. La chaleur est entretenue par un gazogène Wilson, qui ne consomme relativement que peu de charbon par tonne de verre de laitier. A chaque charge de laitier, on ajoute dans la cuve de fusion les alcalis, le sable, les matières colorantes ou décolorantes en proportions qui dépendent de la qualité, de la couleur et de la composition du verre qu'on veut obtenir.

Le seul laitier que l'auteur ait examiné est celui qui provient des fourneaux de Finedon, dans le Northampshire; il est très-siliceux et donne à l'analyse les éléments suivants :

| | |
|---|---|
| Silice | 38.00 |
| Alumine | 14.87 |
| Protoxyde de fer | 0.36 |
| Protoxyde de manganèse | 0.39 |
| Chaux | 38.19 |
| Magnésie | 1.90 |
| Acide titanique | 1.00 |
| Potasse | 1.58 |
| Calcium... 1,55 / Soufre..... 1,24 } en sulfure de calcium | 2.79 |
| | 99.08 |

Pour faire du verre de bouteille d'aspect et de qualité égales au verre des bouteilles françaises de champagne et de bordeaux, on emploie 50 pour 100 de laitier; pour le verre à glaces, la même proportion de laitier ou préférablement moins; mais pour les objets plus lourds en verre, on peut adopter une quantité plus grande pour cent. Les bouteilles faites avec le verre de laitier sont plus fortes que celles de fabrication courante avec les matières ordinaires; elles résistent à un poids de 320 à 350 livres par pouce carré, et les demi-bouteilles (pintes) à celui de 420 à 450 livres par pouce carré. Le verre de laitier, en raison de sa tenacité, convient spécialement à la construction des citernes, à la fabrication des tuiles, des dalles, des tuyaux, des couvertures, etc., tous objets pour lesquels on n'emploie pas actuellement le verre.

Les points principaux qui militent en faveur du procédé sont : l'utilisation d'un produit perdu, l'économie de chaleur dans la fonte du laitier, et la conversion de cette matière, additionnée de substances convenables, en un excellent verre dont la fabrication est plus rapide et moins coûteuse que par les procédés généralement employés.

En 1871, le vaste terrain consacré au dépôt des laitiers des usines à fer de la Tees se trouva encombré, et les travaux de l'embouchure de la Tees ayant été temporairement suspendus, il advint un moment où l'on s'inquiéta sérieusement de ce qu'on ferait de ce laitier.

Le prix que coûtaient le refroidissement du laitier et son chargement sur des bateaux plats, pour le transporter et le jeter à la mer, était si élevé qu'on imagina de préparer ce laitier sous une forme telle qu'il pût être chargé sur des barques, de même qu'on fait de la houille sur la Tyne et autres localités.

De tous les systèmes essayés pour arriver à ce but, le seul qui ait réussi et qu soit encore en pratique est la table horizontale rotative à refroidir le laitier, imaginée par l'auteur.

La machine sur laquelle tombe le laitier tourne très-lentement et mesure environ 5 mètres de diamètre. Le dessus de la table se compose d'une série de plaques qui ont 0m.60 de largeur et forment les segments du cercle. Ces plaques sont maintenues froides par un tuyau de fer forgé en zig-zag noyé dans leur épaisseur, et, à l'intérieur duquel circule l'eau coulant d'un globe central. Cette eau, après avoir traversé les plaques, tombe dans un bassin placé sous la table. Ces plaques à eau sont assujetties de manière à pouvoir s'agrandir ou se rétrécir. Lorsque le laitier liquide coule de l'orifice du fourneau, il se répand sur la table mouvante en une large nappe, dont l'épaisseur varie de 0m.012 à 0.m036, suivant la quantité et la fluidité du laitier. Après l'avoir laissé se consolider, on fait couler un jet d'eau sur sa surface brûlante et, lorsqu'il est presque froid, on le fait tomber avec des râcles dans des wagons en fer placés au-dessous.

Lorsque le laitier est pris par les râcles, il est devenu un peu cassant et se détache facilement de la table en gros morceaux plats. Quand il est parfaitement froid, il est versé des wagons et tombe en petits morceaux. Cette matière a été appelée, par M. Fowler, ingénieur des travaux de la Tees, *galet de laitier*, nom sous lequel elle est aujourd hui communément connue.

Le produit de cette machine a trouvé un écoulement très-facile et est constamment demandé depuis qu'il a paru; on en a vendu environ 200,000 tonnes pour faire principalement des blocs (*concrete*). Au lieu de payer 0 fr. 60 c. par tonne pour s'en débarrasser, on en a réalisé environ 1 fr. 40 c. par tonne.

Les grands blocs massifs, pesant chacun 230 tonnes, qui ont été construites par M. Fowler, pour être coulés dans la mer, afin de former la tête de la digue de la Tees, se composent principalement de cette matière, et on a exécuté avec elle, dans le district, plusieurs lourdes fondations pour machines, ainsi que des travaux de drainage et de bâtisse.

Le grand pas en avant qui a été fait ensuite et qui a donné lieu à plusieurs procédés, que nous mentionnerons dans le courant de cet article, a été la réduction du laitier fondu, tel qu'il coule des fourneaux, en une sorte de sable tendre et spongieux, au moyen d'une machine, connue sous le nom de machine à sable de laitier de Wood. En principe, c'est la machine à galets de laitier renversée, car, au lieu de la roue horizontale et du laitier coulant sur une table sèche, le laitier coule dans une roue disposée verticalement et tombe dans un bain d'eau d'une profondeur de 2 à 6 décimètres. La roue ou tambour est en fer forgé et a 4m.20 environ de diamètre. Elle est fixée et montée sur arbres courbés, afin de permettre d'abord au laitier coulant ou jaillissant de s'introduire dans la roue et pour, en outre, laisser la place à une gouttière chargée de recevoir le sable, qui est disposée en haut, du côté opposé. La roue fait environ cinq tours par minute, et l'eau contenue dans son intérieur est en partie portée en haut par les élévateurs et produit, en tombant, une agitation constante à sa base. Des écrans perforés ou élevateurs sont disposés pour enlever le laitier de l'eau, en le tamisant, et le porter au sommet de la machine, où il s'écoule dans la gouttière à recevoir le sable et, de là, glisse en courant continu dans des wagons en bois. La gouttière est également perforée pour laisser toute l'eau qui a été transportée avec le sable retourner à la machine. Les godets perforés ont une autre fonction importante à accomplir : c'est celle d'agiter l'eau. Celle-ci, en se précipitant au fond, rencontre ces obstructions, produit un violent remous, et c'est dans ce milieu agité que jaillit le laitier à sa sortie des fourneaux. L'action de l'eau en mouvement, jointe à celle des diviseurs à vapeur, fait passer le laitier liquide à l'état de sable de laitier. La chaleur, étant absorbée par l'eau, se transforme en vapeur, qui s'échappe en volumes considérables. Le laitier gris

perd environ 20 pour 100 de son poids dans l'eau. Le coût total de ce sable, chargé dans des trucs de chemin de fer, est à peu près de 0 fr. 60 c. la tonne.

Avant l'adoption du procédé que nous venons d'indiquer, on a fait, sur le continent, une sorte de sable de laitier, en précipitant la matière dans des cuves remplies d'eau et en élevant le sable au moyen d'une chaîne de godets pour le charger dans les wagons ; mais l'appareil est très-imparfait et ne peut être utilisé que pour le laitier de fer de forge, connu sous le nom de laitier noir.

L'application du sable de laitier aux arts utiles, sous une forme si peu coûteuse, suivit naturellement sa production, et, après de nombreuses expériences continuées pendant plusieurs mois, on décida d'établir une usine tout près des fourneaux, et c'est là que les divers procédés ont été développés sous la direction de l'auteur. C'est en 1876 que s'ouvrit la première manufacture de ce genre, quoiqu'il faille citer une fabrique pour faire les briques par un procédé analogue, qui s'installa quelques mois auparavant à Georgemarienhulte, dans le Hanovre, sous la direction de Herr Luurnan.

La remarquable propriété de durcissement du laitier à cet état de division a attiré l'attention des savants pendant plusieurs années, et l'on a essayé quantité de systèmes pour produire de la pierre artificielle, du ciment, etc ; mais, en raison surtout du prix exigé pour la désagrégation de la matière, on n'avait obtenu aucun résultat commercialement avantageux.

M. John Gjers, de Middlesbrough, produisit, il y a quinze ans, une sorte grossière de sable de laitier, qu'on employa beaucoup pendant peu de temps, pour former les lits de fonte; mais il fut abandonné, parce qu'il se solidifiait trop et causait de violentes explosions, la vapeur contenue dans le sable humide ne pouvant se dégager lorsque le métal était coulé en saumon.

On observera donc que, jusqu'au jour de l'ouverture du Cleveland Slag Works, il n'y avait pas eu un seul cas de l'utilisation du laitier dans ce pays, — si ce n'est pour la construction des routes ou les travaux de rivières, — développé commercialement. Avant de procéder à la description des diverses fabrications qui se font à Cleveland Slag, de Middlesbrough, il est nécessaire de porter notre attention sur la nature chimique de la matière que nous étudions.

L'analyse suivante donne une bonne idée générale des principaux laitiers produits dans le Royaume-Uni :

| | CLEVELAND | HÉMATITE BESSEMER | DOWLAIS | DUDLEY |
|---|---|---|---|---|
| Chaux | 32.68 | 50.55 | 30.47 | 35.68 |
| Silice | 36.50 | 30.50 | 43.07 | 38.76 |
| Alumine | 22.95 | 15.00 | 14.85 | 14.48 |
| Protoxyde de fer | 0.06 | 0.45 | 2.53 | 1.18 |
| Protoxyde de manganèse | 0.32 | 0.10 | 1.37 | 0.23 |
| Magnésie | 5.83 | 2.00 | 5.87 | 6.84 |
| Potasse | 0.59 | 0.40 | 1.84 | 1.11 |
| Soude | 0.37 | 0.20 | .... | .... |
| Soufre | 1.73 | 1.50 | 0.89 | 0.98 |
| Acide phosphorique | » | » | » | » |
| | 100.90 | 100.70 | 100.89 | 99.26 |
| A déduire l'oxygène de la chaux combiné avec le soufre. | 0.86 | 0.75 | 0.44 | ..... |
| | 100.04 | 99.95 | 100.45 | ..... |

Pour plus de facilité de comparaison, nous donnons plus loin un tableau d'analyse comparative. On remarquera que les trois éléments les plus importants de ces laitiers sont la silice, l'alumine et la chaux, qui forment, en réalité, 90 pour 100 du tout. Toutefois, les deux dernières substances existent surtout à l'état de silicates; si l'on ajoute à celles-ci de la chaux caustique, les silicates sont attaqués. L'eau de combinaison ou de cristallisation disparaît, et si la matière est maintenue humide et exposée à l'air, l'endurcissement ou induration demande des mois.

Si l'on ajoute de la chaux aux laitiers pauvres en chaux, de manière à porter cet élément jusqu'à 55 ou 60 pour 100, on remarquera tout d'abord combien ils ressemblent à l'analyse au ciment de Portland, dont la composition est la suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Chaux | 60 | pour 100. |
| Silice | 24 | — |
| Alumine | 8 | — |
| Oxyde de fer | 4 | — |

Le ciment Portland allemand est fait quelquefois avec une proportion de chaux qui ne monte pas à plus de 55 pour 100, de même que le ciment romain n'en contient souvent que 50 pour 100; mais on y rencontre généralement des oxydes de fer en proportion très-notable.

Le remarquable effet de durcissement des oxydes de fer alliés à la chaux, à l'alumine et à la silice est bien connu et est parfaitement démontré dans les pouzzolanes italiennes, où, dans les meilleures qualités, il n'y a actuellement que 8 pour 100 de chaux, alors que les oxydes de fer s'y trouvent dans une proportion de 12 à 15 pour 100. L'effet de durcissement des oxydes de fer conduisit l'auteur, avant le développement des industries du laitier, à employer, au lieu de sable, la poussière provenant d'amas de minerais de fer pour la formation d'agglomérés destinés aux lourdes fondations, et les propriétés de résistance et de solidité de cette combinaison furent pleinement confirmées par l'expérience.

Il est absolument nécessaire, paraît-il, pour obtenir de bons résultats, que la matière ferrugineuse soit calcinée ou grillée, ce qui a pour effet d'enlever l'acide carbonique et l'eau; la réabsorption de l'eau, qui s'unit en combinaison chimique avec la matière, aide ensuite au durcissement.

Ces remarques, qui semblent s'écarter de la question de l'utilisation des laitiers, intéressent directement, comme on le verra, les fabrications poursuivies aux *Cleveland Slag Works.*

| | LAITIER | | | | CIMENT DE PORTLAND | BRIQUES DE LAITIER | CIMENT DE LAITIER | GYPSE | POUZZOLANES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | HÉMATITE BESSEMER | CLEVELAND | DOWLAIS | DUDLEY | | | | | |
| Chaux | 50.55 | 32.68 | 30.47 | 35.68 | 60.88 | 29.90 | 22.90 | 32.32 | 8.00 |
| Silice | 30.50 | 36.50 | 43.07 | 38.76 | 23.16 | 25.15 | 21.60 | 0.35 | » |
| Alumine | 15.00 | 22.95 | 14.85 | 14.48 | 7.68 | 21.80 | 19.85 | » | » |
| Protoxyde de fer | 0.45 | 0.06 | 2.53 | 1.18 | » | 1.44 | 4.00 | » | » |
| Protoxyde de manganèse | 0.10 | 0.31 | 1.37 | 0.23 | » | 0.26 | 0.21 | » | » |
| Peroxyde de fer | » | » | » | » | 3.00 | 1.66 | 8.80 | » | 12 à 15 |
| Magnésie | 2.00 | 5.83 | 5.87 | 0.84 | 1.01 | 5.10 | 4.36 | » | » |
| Potasse | 0.40 | 0.59 | 1.84 | 1.11 | 0.72 | 0.53 | 0.50 | » | » |
| Soude | 0.20 | 0.37 | » | » | 0.31 | 0.36 | 0.32 | » | » |
| Soufre | 1.50 | 1.73 | 0.89 | 0.98 | 0.05 | 1.00 | 1.19 | » | » |
| Acide sulfurique | » | » | » | » | 2.60 | 1.25 | 1.54 | 46.18 | » |
| Acide phosphorique | » | » | » | » | 0.08 | 0.01 | 0.02 | » | » |
| Acide carbonique | » | » | » | » | » | 2.60 | 3.00 | » | » |
| Eau (de cristallisation) | » | » | » | » | 0.77 | 9.50 | 12.00 | 21.00 | » |

La production la plus importante et qui consomme de beaucoup la plus grande quantité de laitier est celle des briques connues dans le marché sous le nom de briques de laitier. Ces briques sont faites avec le sable produit par la machine à sable de laitier déjà décrite.

On mélange ce sable avec une certaine quantité de chaux sélénitique (brevet du général Scott) et on y ajoute des oxydes de fer. C'est avec cette composition qu'on fabrique des briques, qu'on expose à l'air, pendant dix jours, sur des étagères en fer pour les faire durcir, qu'on empile ensuite et qu'on laisse ainsi à l'air, pour terminer le durcissement, pendant cinq ou six semaines, époque après laquelle elles sont prêtes pour le marché. Nous avons donc ici la curieuse anomalie de briques qui sont faites sans cuisson et d'une saison humide qui est favorable au progrès du durcissement. Les briques ainsi produites sont très-résistantes; elles sont faciles à couper et ne se fendent pas lorsqu'on y plante un clou; elles ne se brisent pas dans le transport et sont insensibles à l'influence de la gelée.

Suivant un certificat reçu du Bureau d'essais de Kirkaldy, quelques-unes de ces briques, prises dans un stock vieux de trois ans, ont supporté avant écrasement une pression de 21 tonnes, tandis que d'autres, qui ne dataient que de quatre mois, s'écrasèrent sous une pression de 9 tonnes, prouvant ainsi qu'elles avaient non-seulement une grande tenacité, mais qu'elles s'étaient encore beaucoup améliorées avec le temps.

Il y a maintenant deux machines en pleine activité qui fabriquent environ 130,000 briques et consomment 250 tonnes de sable de laitier et 30 tonnes de chaux sélénitique et d'oxydes.

La préparation de cette chaux sélénitique forme une branche indispensable de l'opération.

On la fait de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Chaux vive ordinaire............ | 80 pour 100. |
| Gypse cru........................ | 10 — |
| Oxydes de fer calcinés........... | 10 — |

Toutes ces matières sont broyées ensemble et réduites à l'état de poudre fine et sèche.

La composition est ensuite passée à travers un fin tamis, à 24 mailles par pouce, et se trouve alors prête pour la presse à briques. Pour chaque mille de briques, on emploie 6 quintaux de cette chaux; on n'y ajoute pas d'eau, car il y en a suffisamment en suspension dans le sable de laitier pour humecter complétement la chaux. En fait, il n'est pas rare de voir couler un filet d'eau de la presse à briques qui a comprimé le sable.

On perd peu de briques dans la fabrication, et le déchet, en réalité, une fois que les briques ont été posées sur les barres, n'est pas de plus de 1 $^1/_2$ pour 100.

Au taux actuel de production, la consommation de laitier pour cet article seul est d'environ 14,000 tonnes par an.

Le poids de ces briques est d'environ 30 pour 100 moindre que celui des briques rouges ordinaires, car il n'est que 2 $^1/_2$ tonnes par mille.

Il est un autre fait intéressant par rapport à ces briques : c'est l'économie dans leur fabrication, qui, — y compris toutes les matières, la main-d'œuvre, l'usure de la machinerie, etc., la direction, la force motrice et tout, excepté l'intérêt du capital, — ne dépasse pas 13 fr. 10 c. par mille.

Voici une analyse de ces briques faite par MM. Patterson et Stead; elle fait voir leurs propriétés de durcissement et, chose remarquable, soutient sous ce rapport une comparaison favorable avec les ciments déjà mentionnés :

| | | |
|---|---|---|
| Chaux | 29.90 | pour 100. |
| Silice | 25.15 | — |
| Alumine | 21.80 | — |
| Protoxyde de fer | 1.44 | — |
| Protoxyde de manganèse | 0.26 | — |
| Peroxyde de fer | 1.66 | — |
| Magnésie | 5.10 | — |
| Potasse | 0.53 | — |
| Soude | 0.36 | — |
| Soufre | 1.00 | — |
| Acide sulfurique | 1.25 | — |
| Acide phosphorique | 0.01 | — |
| Acide carbonique | 2.60 | — |
| Eau totale | 9.50 | — |
| | 100.26 | |
| A déduire l'oxygène de la chaux combinée avec le soufre | 0.50 | — |
| | 100.06 | — |

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la chaux qu'on emploie pour la fabrication des briques est sélétinisée.

L'analyse suivante est celle du gypse cru qui entre dans la composition :

| | Pour 100. | |
|---|---|---|
| Acide sulfurique | 46.18 | sulfate de chaux. |
| Chaux | 32.32 | |
| Silice | 0.35 | |
| Eau à 100 pour 100 | Néant. | |
| Eau dégagée à la chaleur rouge, étant de l'eau de cristallisation. | 21.00 | |
| | 99.85 | |

Le procédé pour fabriquer les briques, tel qu'il est pratiqué aujourd'hui, est extrêmement simple et, comme nous l'avons montré, peu coûteux; mais voici le point où l'on a rencontré les plus grandes difficultés.

On ne connaissait pas de machines qui pussent transformer en briques le sable de laitier, dans l'état où il arrive des hauts-fourneaux. Dans les premiers essais, on avait préparé le sable en poudre fine, ce qui donnait pour résultat une classe supérieure de briques; mais elles revenaient à un prix si élevé qu'il était impossible de les vendre. L'auteur a donc imaginé et construit des presses à briques et autres machines qui peuvent convertir le sable, tel qu'il arrive des appareils à faire le sable de laitier, directement en briques. Le succès de ces machines a relevé la situation désastreuse de la *Cleveland Slag Company*; mais cela n'a pas été sans de grandes sommes d'argent dépensées et sans avoir perdu deux longues années.

Dans la construction de la presse, on devait ne pas perdre de vue les deux points suivants, savoir :

La profondeur inaccoutumée des moules à briques, car le sable (étant spongieux) est excessivement compressible.

La grande pression nécessaire pour consolider le laitier; un soin extrême dans le mélange de la chaux en proportions déterminées avec le sable, — trop de chaux tendant à faire éclater les briques et trop peu affectant sérieusement leur durcissement.

Le produit dont nous avons ensuite à décrire la fabrication est celui qui est connu sous le nom de ciment de laitier. Le nom de ciment donné à cette matière a été quelquefois critiqué, parce qu'elle se fabrique généralement à l'état humide et qu'elle doit être employée peu d'heures après sa confection. L'auteur n'exprime, sur ce point, aucune opinion et mentionne simplement le fait qu'au point de vue de la résistance, il ne voit pas qu'il y ait

une grande différence entre les matières mélangées à l'état sec et celles qui le sont à l'état humide. Le coût de la production est, toutefois, aussi exactement que possible, quatre fois moindre à l'état humide. On fabrique ce ciment en broyant sous des meules à arêtes, pendant une heure environ (plus la finesse est grande et mieux cela vaut), 70 pour 100 de sable de laitier, 15 pour 100 de chaux commune et 15 pour 100 d'oxydes de fer, minerai de fer ou pyrites épuisées.

Voici une analyse de ce ciment, faite récemment par MM. Patterson et Stead :

| | |
|---|---|
| Chaux | 22.90 |
| Silice | 21.60 |
| Alumine | 19.85 |
| Protoxyde de fer | 4.00 |
| Protoxyde de magnésie | 0.21 |
| Peroxyde de fer | 8.80 |
| Magnésie | 4.36 |
| Potasse | 0.50 |
| Soude | 0.32 |
| Soufre | 1.19 |
| Acide sulfurique | 1.54 |
| Acide phosphorique | 0.02 |
| Acide carbonique | 3.00 |
| Eau totale | 12.00 |
| | 100.29 |
| A déduire l'oxygène de la chaux combiné avec le soufre | 0.59 |
| | 99.70 |

Si l'on compare cette analyse avec celles du ciment de Portland et des pouzzolanes que nous avons déjà données, on verra que les divers ingrédients durcissants existent dans tous ces produits.

La grande quantité d'eau tenue en suspension dans le sable de laitier est tout à fait suffisante pour tenir dans le moulin la masse à l'état semi-fluide; mais cette eau est le plus souvent absorbée par la masse durant sa prise et joue le rôle d'eau de cristallisation. Il est donc nécessaire d'employer le ciment avant que sa solidification s'effectue. On emploie ordinairement ce ciment pour faire des blocs, en en mélangeant 1 partie avec 5 de galets de laitier. Celui-ci est fait par la machine à galets de laitier déjà décrite.

On mouille bien le galet avant de l'employer et, lorsque le bloc aggloméré est mis en place, on le tape légèrement par en bas, où il se trouve à l'état mou, jusqu'à ce que l'eau et le ciment montent au sommet. Deux jours après, il est suffisamment ferme pour qu'on puisse enlever les planches de construction, et, à la fin d'une semaine, il est tout à fait dur et continue de durcir pendant des mois. Il est parfaitement hydraulique et durcit sous l'eau.

On remarque, par ces détails, que sa prise est plus longue que celle du ciment de Portland et qu'il n'est pas tout à fait aussi dur; mais il possède une tenacité remarquable, qui a surpris tous ceux qui l'ont employé, et cette propriété le rend précieux pour les fondations de machines lourdes, etc.

Lorsqu'on fabrique ce ciment à proximité des hauts-fourneaux, son prix de revient n'excède pas 7 fr. 50 c. la tonne, et les agglomérés faits de ce ciment et de galets de laitier ne coûtent que 6 fr. 85 c. le mètre cube.

Ces prix sont absolument exacts et ont été atteints après avoir exécuté plusieurs centaines de mètres cubes d'agglomérés pour les usines à fer de la Tees, la station du chemin de fer de Middlesbrough, etc.

Les bâtiments de l'usine où l'on travaille le laitier, dont les murs ont de 21 à 24 mètres de haut, sont entièrement construits avec ces matériaux, et les murs de soubassement ont 7 décimètres $^1/_2$ d'épaisseur.

Pendant qu'on exécutait les murs du sous-sol de l'usine, il y eut deux inondations par suite de marées excessivement hautes, et le résultat fut que cette partie de l'édifice est la plus dure de toutes. Pour donner une idée de cette résistance, l'auteur mentionne qu'il fallut, dix-huit mois après, faire deux ouvertures, à différents points, dans les murs de soubassement, de 9 décimètres $^1/_2$ de large sur 1$^m$.80 de hauteur, et que cette opération nécessita le travail de deux bons ouvriers qui, armés de barres d'acier et de marteaux à deux mains, employèrent au moins quatre jours pour chaque ouverture.

L'auteur ne connaît pas de matière au même prix qui puisse rivaliser avec ce ciment, et est persuadé que sa connaissance ne fera que repandre largement son emploi. Il ne sait rien qui soit préférable à ce produit dans la construction de fondements pour les machines à laminer et, pour cet usage, il est employé à l'état de conglomérat ou de masse monolithique. Les laitiers des fourneaux qui fabriquent du fer Bessemer conviennent mieux pour ce ciment que ceux même des minerais du Cleveland.

On a signalé la nécessité de tenir les produits du sable de laitier dans un état d'humidité pendant un certain temps après la fabrication, afin de leur donner le temps de durcir, ou, en d'autres termes, de permettre à la matière d'absorber autant d'eau qu'il en faudra pour se combiner chimiquement avec la chaux, la silice et l'alumine; mais quant à savoir si cette eau devient de l'eau de cristallisation, ou de l'eau d'hydratation, ou une combinaison des deux, rien de moins certain. L'auteur, toutefois, est fortement imbu de l'idée que l'eau à l'état fixe, et plus particulièrement à l'état composé, joue dans la solidification des ciments un rôle plus important qu'on ne le suppose généralement; il pense que la présence de l'eau dans un état de combinaison chimique forme autant une partie constituante des ciments que la chaux, la silice et l'alumine, et il appuie son opinion sur les résultats de l'analyse donnée plus loin. Par exemple, si l'on chauffe le ciment de Portland au rouge, de manière à évaporer l'eau fixe, le ciment perd aussitôt sa résistance et se délite. Il en est de même pour le gypse, où l'eau de cristallisation monte à plus du cinquième du volume; si on chasse cette eau en chauffant au rouge, il ne reste plus du gypse qu'une poudre inerte. Il paraît évident que plus vite cette cristallisation s'opère et plus vite s'effectue la solidification. C'est le contraire pour les ciments et les briques de laitiers, car plus lentement l'eau devient à l'état fixe et plus lentement s'opère le durcissement; ce qui montre la nécessité de maintenir ces matières humides pendant la durée de l'opération.

A la demande de l'auteur, MM. Patterson et Stead ont fait plusieurs analyses dans le but d'éprouver ce point :

On mélangea des échantillons de ciments de Portland et romain avec de l'eau, de la manière ordinaire; les spécimens fournis par les fabricants de ciments eux-mêmes, comme pièces d'épreuve de leurs constructions, furent tenus conséquemment sous l'eau pendant des périodes différentes. Tous ces ciments furent réduits en poudre et soigneusement séchés, en les maintenant pendant plusieurs heures à une température de 100 degrés centigrades, afin d'évaporer chaque particule d'eau libre mêlée mécaniquement. On fit alors une détermination très-minutieuse de l'eau combinée chimiquement, qui donna les résultats suivants :

*Eau combinée.*

| QUATRE JOURS DANS L'EAU. | | SIX JOURS DANS L'EAU. | |
|---|---|---|---|
| Portland. | Romain. | Portland. | Romain. |
| 5.75 pour 100. | 5.25 pour 100. | 6.8 pour 100. | 6.78 pour 100. |

| SEPT JOURS DANS L'EAU. | | |
|---|---|---|
| Portland. | Ciment de laitier. | Brique de laitier. |
| 7.75 pour 100. | 10.50 pour 100. | 5.70 pour 100. |

D'après ces renseignements, il paraît certain que le durcissement se rattache étroitement à la quantité d'eau qui devient chimiquement combinée et que le ciment de laitier subit

un changement semblable à celui qui s'opère dans les ciments romain et de Portland. Il n'y a pas à douter aussi de l'existence d'autres changements; mais quels sont-ils? L'auteur l'ignore et laisse à de plus habiles leur découverte; il ne tient qu'à constater un fait: c'est qu'avec les ciments de Portland et romain, comme avec ceux de laitier, — question de temps mise à part, — les changements chimiques sont les mêmes.

L'usine de Cleveland fabrique aussi du mortier pour les constructions. Pour faire cette matière, on broie simplement le sable de laitier avec environ 6 pour 100 de chaux éteinte, dans un moulin à mortier ordinaire, et (s'il est finement pulvérisé) l'on obtient un meilleur mortier que celui qui est généralement employé. Ce produit n'offre qu'un seul inconvénient : c'est qu'il se solidifie trop vite. Le mortier fourni le samedi, si on ne l'emploie pas de suite, ne vaudra plus rien le lundi. Comme tous les autres produits des laitiers, il est d'une résistance remarquable et d'un bon marché tel que tous les entrepreneurs qui peuvent l'avoir frais le préfèrent à tout autre.

La même usine tire aussi des laitiers une autre ressource qui, bien que restreinte, a cependant un intérêt artistique. Je veux parler de la pierre artificielle. On peut exécuter ainsi des moulages de toutes sortes, depuis de superbes cheminées, des fenêtres décorées, etc., jusqu'à des plaques de pavage riches ou communes. La pierre se compose de 2 parties $^1/_2$ de brique réfractaire broyée, de 2 parties $^1/_2$ de laitier finement pulvérisé et de 1 partie de ciment de Portland. On coule le mélange dans des moules où il se prend rapidement et les objets sont bons à livrer après cinq ou six jours,

Une matière qui, comme le sable de laitier blanc et tendre, contient autant de chaux, de silice, d'alumine, de soufre et de magnésie, suggéra l'idée de l'employer comme agent fertilisant pour certaines natures de terres. Il y a trois ans, la question fut soumise à la *Royal Agricultural Society*, et le docteur Vœlcker rapporta que le résultat de son examen montre que cette matière peut être employée avec avantage sur des sols tourbeux et marécageux comme un substituant à bon marché et efficace de la chaux.

Depuis que ce Rapport a été fait, plusieurs centaines de tonnes de ce produit ont été vendues pour cet emploi, et, bien que le laitier fourni ne contienne que 32 pour 100 de chaux, les résultats ont été très-satisfaisants, particulièrement sur les terrains à pommes de terre.

Si ce laitier eût été du Bessemer, qui renferme de 40 à 50 pour 100 de chaux, il est parfaitement certain que les résultats eussent été bien plus beaux, et l'auteur croit pouvoir affirmer que cette matière pourra être d'un écoulement facile et profitable dans beaucoup de localités.

M. Frédéric Ransome, membre de la Société des ingénieurs-mécaniciens, l'inventeur bien connu de la pierre siliceuse artificielle, a pris récemment un brevet pour le mélange du sable de laitier à l'état humide avec la chaux, sa calcination dans un four à ciment et son broiement ensuite comme le ciment de Portland. Les résultats qu'il a donnés sont très-remarquables; ils dépassent, sous le rapport de la résistance, de 30 pour 100 ceux qu'on obtient avec le ciment de Portland.

Les expériences sont de date si récente que l'auteur croit préférable de ne pas pousser plus loin les renseignements.

Pendant ces dernières années, la *Moss-Bay Iron Company*, à Workington, a fabriqué, sous la direction de l'inventeur du procéde, M. Henry Hobson, une brique concrète, d'après un système qui diffère entièrement de celui qui est employé à Middlesbrough et que nous avons décrit. Le laitier employé à Moss-Bay est du laitier froid solidifié que l'on broie en très-petits galets sous des cylindres massifs et qu'on porte ensuite, au moyen d'élévateurs, sous des pierres meulières françaises, où il est réduit à l'état de sable fin. Des meulières, il passe par une vis d'Archimède à une presse à briques et est additionné, pendant ce trajet, de 25 pour 100 de sable de rivière commun, qu'on humecte suffisamment d'eau sans y ajouter aucune proportion de chaux.

Ce procédé démontre encore d'une manière remarquable combien est extraordinaire la nature solidifiante du laitier, après que la combinaison chimique avec l'eau et l'exposition à l'air ont eu lieu. Ces briques sont retirées de la presse et mises à couvert pendant quel-

ques jours, puis elles sont exposées dehors, à l'air ouvert, pour durcir. Ces briques, de forme excellente et de couleur grise, deviennent excessivement dures. On en a employé de grandes quantités dans les constructions de l'usine à acier de Moss-Bay; elles ont montré une résistance remarquable; mais leur prix de revient est trop élevé, à cause de la difficulté de préparer le laitier et de l'usure des machines. Leur poids excessif est aussi un obstacle à leur transport économique loin du lieu de leur fabrication.

La grande quantité de chaux, combinée avec la silice et l'alumine dans le laitier Bessemer, comme on l'a vu dans l'analyse donnée, explique les propriétés solidifiantes de ces briques. Quoiqu'il n'y en ait pas eu beaucoup d'employées en dehors de l'usine, elles fournissent une nouvelle preuve très-intéressante des particularités de cette matière. Les briques continuent de durcir pendant des années et paraissent arriver à une sorte de cristallisation que l'humidité ne fait qu'accélérer. Si elles étaient traitées par le procédé recommandé par l'auteur, ces briques deviendraient supérieures à celles qu'on fabrique à Moss-Bay et même, à cause de la nature particulière du laitier, à celles de Middlesbrough.

Il ne reste plus maintenant à faire connaître qu'une dernière application du laitier des hauts-fourneaux. C'est la fabrication de la laine de laitier ou de *silicate-cotton*, ainsi nommé à cause de sa ressemblance avec la laine de coton. Le premier essai de cette fabrication fut fait, en 1840, par M. Edward Parry, dans le pays de Galles. On en produisit une grande quantité; mais comme on négligea d'emprisonner la laine après sa production, elle flottait à travers l'usine par la moindre brise, et devint si préjudiciable à la santé des ouvriers qu'on dut abandonner le procédé.

Quatre ans après, Herr Krupp, d'Essen, et, un peu plus tard, Herr Lurmann, de Georgmarsienhutte (Hanovre), lancèrent une grande quantité de ce produit sur le marché; mais les méthodes précises de sa fabrication n'avaient pas transpiré hors de l'usine, où elles étaient tenues secrètes. Il y a deux ans seulement qu'on a réussi à fabriquer la laine de laitier en Angleterre.

Le procédé, tel qu'il est pratiqué par l'auteur à Tees Iron Works, est excessivement simple :

On dirige un jet de vapeur sur le courant de laitier fluide, à mesure qu'il tombe du trou de coulée dans les chariots chargés de le recevoir. La vapeur frappe le laitier et, en l'abandonnant après chaque choc, elle en tire un fil fin, absolument comme lorsqu'on touche légèrement avec le doigt une masse sirupeuse; en le relevant, on y aperçoit attaché un petit filament. La consistance du laitier liquide ne ressemble pas à celle du sirop, et chaque choc de vapeur produit un fil fin qui perd rapidement sa chaleur et se solidifie comme du verre. Le laitier frappé par la vapeur, étant lourd, tombe à terre; mais le fil est aspiré dans un large tube par un courant d'air qui y est projeté par les jets de vapeur, et la laine est ainsi portée dans une grande chambre. Les qualités les plus ténues flottent d'abord autour du tube et viennent se déposer près de son ouverture, tandis que les fibres plus grosses et plus lourdes tombent au centre de la chambre. Après chaque opération, la chambre présente un aspect remarquable, aussi beau que curieux.

La laine de laitier est d'un blanc de neige et s'attache au plancher, aux côtés, partout où elle touche, comme s'attache un léger flocon de neige, en temps calme, à chaque petite tige ou feuille d'arbre. Elle est tous les jours recueillie avec des fourches et emballée dans des caisses pour être expédiée aux acheteurs. Ce produit est principalement employé pour matelasser des bouilleurs ou des tuyaux de vapeur, et convient parfaitement pour éviter les déperditions de calorique, car il est éminemment non-conducteur de la chaleur et complétement incombustible. On fabrique 4 tonnes environ de cette laine par semaine, et comme une tonne de laitier liquide sur laquelle on opère ne fournit qu'un quart de quintal de laine, on voit que le procédé n'est pas très-rapide.

En concluant, l'auteur espère que les progrès accomplis pendant ces dernières années dans l'utilisation du laitier, jusqu'alors négligée, exciteront d'autres inventeurs à tirer d'autres applications utiles de cette matière, qui, d'encombrante et nuisible qu'elle était, acquerra de plus en plus de l'utilité et de la valeur.

# SUR L'ÉTIOLOGIE DU CHARBON (1)

Par M. Pasteur

Avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux.

« Une des maladies les plus meurtrières du bétail est l'affection que l'on désigne vulgairement sous le nom de *charbon*. La plupart de nos départements ont à en souffrir, les uns peu, les autres beaucoup. Il en est où les pertes se comptent annuellement par millions: tel est le département d'Eure-et-Loir. Des nombreux troupeaux de moutons qu'on y élève, il n'en est pas un seul peut-être qui ne soit frappé chaque année. Tout fermier s'estime heureux et ne donne même aucune attention à la maladie quand la mort n'atteint pas plus de 2 à 3 pour 100 du nombre total des sujets qui composent son troupeau. Tous les pays connaissent ce fléau. Il est parfois si désastreux en Russie qu'on l'y nomme *la peste de Sibérie*.

D'où vient ce mal? comment se propage-t-il? La connaissance exacte de son étiologie ne pourrait-elle conduire à des mesures prophylactiques faciles à appliquer et propres à éteindre rapidement la redoutable maladie? Telles sont les questions que je me suis proposé de résoudre et pour lesquelles je me suis adjoint deux jeunes observateurs pleins de zèle, qu'enflamment comme moi les grandes questions que soulève l'étude des maladies contagieuses, MM. Chamberland et Roux.

Longtemps on a cru que le charbon naissait spontanément sous l'influence de causes occasionnelles diverses : nature des terrains, des eaux, des fourrages, modes d'élevage et d'engraissement, on a tout invoqué pour expliquer son existence spontanée; mais, depuis que les travaux de M. Davaine et de Delafond, en France, de Pollender et de Braüell, en Allemagne, ont appelé l'attention sur la présence d'un parasite microscopique dans le sang des animaux morts de cette affection, depuis que des recherches rigoureuses ont combattu la doctrine de la génération spontanée des êtres microscopiques et qu'enfin les effets des fermentations ont été rattachés à la microbie, on s'habitua peu à peu à l'idée que les animaux atteints du charbon pourraient prendre les germes du mal, c'est-à-dire les germes du parasite, dans le monde extérieur, sans qu'il y eût jamais naissance spontanée proprement dite de cette affection. Cette opinion se précisa encore davantage lorsque, en 1876, le Dr Kock, de Breslau, eut démontré que la bactéridie, sous sa forme vibrionnienne ou bacillaire, pouvait se résoudre en véritables corpuscules-germes ou spores.

Il y a deux ans, j'eus l'honneur de soumettre au Ministre de l'agriculture et au Président du Conseil général d'Eure-et-Loir un projet de recherches sur l'étiologie du charbon, qu'ils accueillirent avec empressement. J'eus également la bonne fortune de rencontrer dans M. Maunoury, maire du petit village de Saint-Germain, à quelques lieues de Chartres, un agriculteur éclairé qui voulut bien m'autoriser à installer sur un des champs de sa ferme un petit troupeau de moutons dans les conditions généralement suivies en Beauce pour le parcage en plein air. En outre, le Directeur de l'agriculture mit obligeamment à notre disposition deux élèves bergers de l'école de Rambouillet pour la surveillance et l'alimentation des animaux.

Les expériences commencèrent dans les premiers jours d'août 1873. Elles consistèrent tout d'abord à nourrir certains lots de moutons avec de la luzerne que l'on arrosait de cultures artificielles de bactéridies charbonneuses chargées du parasite et de ses germes. Sans entrer dans des détails qui trouveront leur place ailleurs, je résume dans les points suivants nos premiers résultats.

Malgré le nombre immense de spores de bactéridies ingérées par tous les moutons d'un

(1) Mémoire lu à l'Académie des sciences, le 12 juillet 1880.

même lot, beaucoup d'entre eux échappent à la mort, souvent après avoir été visiblement malades; d'autres, en plus petit nombre, meurent avec tous les symptômes du charbon spontané et après un temps d'incubation du mal qui peut aller jusqu'à huit et dix jours, quoique, dans les derniers temps de la vie, la maladie revête ces caractères presque foudroyants fréquemment signalés par les observateurs, et qui ont fait croire à une incubation de très peu de durée (1).

On augmente la mortalité en mêlant aux aliments souillés des germes du parasite des objets piquants, notamment les extrémités pointues des feuilles de chardon desséchées, et surtout des barbes d'épis d'orge coupées par petits fragments de 0m.01 de longueur environ.

Il importait beaucoup de savoir si l'autopsie des animaux morts dans ces conditions montrerait des lésions pareilles à celles qu'on observe chez les animaux morts spontanément dans les étables ou dans les troupeaux parqués en plein air. Les lésions, dans les deux cas, sont identiques, et par leur nature elles autorisent à conclure que le début du mal est dans la bouche ou l'arrière-gorge. Nos premières constatations de ce genre ont été faites le 18 août, par des autopsies pratiquées sous nos yeux par M. Boutet fils et M. Vinsot, jeune élève vétérinaire, sortant de l'école d'Alfort, qui nous a assistés avec beaucoup de zèle pendant toute la durée des expériences faites à Saint-Germain (2).

Dès lors l'idée qui présidait à nos recherches, à savoir que les animaux qui meurent spontanément du charbon dans le département d'Eure-et-Loir sont contagionnés par des spores de bactéridies charbonneuses répandues sur leurs aliments, prit dans notre esprit la plus grande consistance.

Reste la question de l'origine possible des germes de bactéridies. Si l'on rejette toute idée de génération spontanée du parasite, il est naturel de porter tout d'abord son attention sur les animaux enfouis dans la terre.

Voici ce qui arrive toutes les fois qu'un animal meurt spontanément du charbon : un établissement d'équarrissage est-il proche, on y conduit le cadavre. Est-il trop éloigné ou l'animal a-t-il peu de valeur, comme c'est le cas des moutons, on pratique une fosse sur place, à une profondeur de 0m.50 à 0m.60 ou 1 mètre, dans le champ même où l'animal a succombé, ou dans un champ voisin de la ferme, s'il a péri à l'écurie, on l'y enfouit en le recouvrant de terre. Que se passe-t-il dans la fosse et peut-il y avoir ici des occasions de dissémination de germes de la maladie? Non, répondent certaines personnes, car il résulte d'expériences exactes du Dr Davaine que l'animal charbonneux, après sa putréfaction, ne peut plus communiquer le charbon. Tout récemment encore, de nombreuses expériences ont été instituées par un des savants professeurs de l'Ecole d'Alfort, grand partisan de la spontanéité de toutes les maladies. Il est arrivé à cette conclusion « que les

---

(1) La communication de la maladie par des aliments souillés de spores charbonneuses est plus difficile encore chez les cobayes que chez les moutons. Nous n'en avons pas obtenu d'exemple dans d'assez nombreuses expériences. Les spores, dans ce cas, se trouvent dans les excréments. On les retrouve également intactes dans les excréments des moutons.

(2) Dans nos expériences, une circonstance particulière mérite d'être mentionnée. Huit de nos moutons d'expérience furent inoculés directement par piqûres à l'aide de cultures de bactéridies, certains même par du sang charbonneux d'un mouton mort quelques heures auparavant et qui était rempli de bactéridies. Tous les moutons furent malades, avec élévation constatée de leur température ; un seul mourut qui avait été piqué sous la langue. Un des moutons qui guérirent n'avait pas reçu à la cuisse, avec une seringue de Pravaz, moins de dix gouttes de sang charbonneux. Ces faits, signalés à M. Toussaint, fort versé dans toutes les connaissances relatives au charbon, qui, dans le même temps, s'occupait à Chartres d'études sur cette affection et qui assistait quelquefois à nos expériences sur le champ de Saint-Germain, lui parurent si surprenants qu'il ne voulut pas y croire et qu'il tint à faire lui-même une des inoculations. Le mouton survécut comme les autres.

Les poules qui ont été nourries par des aliments souillés du microbe du choléra des poules, lorsqu'elles ne meurent pas, peuvent être *vaccinées*. Il y a lieu dès lors de se demander si l'on ne pourrait arriver à *vacciner* des moutons pour l'affection charbonneuse en les soumettant préalablement et graduellement à des repas souillés des spores du parasite.

« eaux chargées de sang charbonneux, de débris de rate, les terreaux obtenus en strati-« fiant du sable, de la terre, du fumier avec des débris de cadavres rapportés de Chartres « n'ont jamais (par l'inoculation) provoqué la moindre manifestation de nature charbon-« neuse. » (COLIN, *Bulletin de l'Académie de Médecine* 1879) ; mais il faut compter ici avec les difficultés de la recherche, difficultés que M. Colin a entièrement méconnues.

Prélever de la terre dans les champs de la Beauce et y mettre en évidence des corpuscules d'un à deux millièmes de millimètre de diamètre capables de donner le charbon par inoculation à des animaux, c'est déjà un problème ardu. Toutefois, par des lavages appropriés et profitant de la puissance contagionnante de ces corpuscules-germes pour les espèces cobayes et lapins, la chose serait facile si les corpuscules du parasite charbonneux étaient seuls dans la terre. Mais celle-ci recèle une multitude infinie de germes microscopiques et d'espèces variées, dont les cultures sur le vivant ou dans les vases se nuisent les unes aux autres (1). J'ai appelé l'attention de l'Académie sur ces luttes pour la vie entre les êtres microscopiques dans ces vingt dernières années ; aussi, pour faire sortir d'une terre la bactéridie charbonneuse qu'elle peut contenir à l'état de germes, il faut recourir à des méthodes spéciales, souvent très-délicates dans leur application : action de l'air ou du vide, changements dans les milieux de cultures, influence de températures plus ou moins élevées, variables avec la nature des divers germes, sont autant d'artifices auxquels on doit recourir pour empêcher un germe de masquer la présence d'un autre. Toute méthode de recherche grossière est fatalement condamnée à l'impuissance, et les résultats négatifs ne prouvent rien, sinon que dans les conditions du dispositif expérimental qu'on a employé la bactéridie n'a pas apparu. L'argument principal invoqué par le savant professeur d'Alfort à l'appui des résultats négatifs de ses nombreuses inoculations est que le charbon disparaît dans le cadavre d'un animal charbonneux au moment où il se putréfie. Cette assertion est exacte, et elle était bien connue des équarisseurs avant même que le Dr Davaine en donnât une confirmation de fait. Souvent j'ai entendu les équarrisseurs que je voyais manier des animaux charbonneux et que j'avertissais du danger qu'ils couraient, m'assurer que le danger avait disparu quand l'animal était *avancé* et qu'il fallait n'avoir de crainte que s'il était encore chaud. Quoique, prise à la lettre, cette assertion soit inexacte, elle trahit cependant l'existence du fait en question. Dans un travail antérieur, M. Joubert et moi, nous avons donné l'explication du phénomène. Dès que la bactéridie, sous son état filiforme, est privée du contact de l'air, qu'elle est plongée, par exemple, dans le vide ou dans le gaz acide carbonique, elle tend à se résorber en granulations très-ténues, mortes et inoffensives. La putréfaction la place précisément dans ces conditions de désagrégation de ses tissus. Ses corpuscules-germes ou spores n'éprouvent pas cet effet et se conservent, ainsi que le Dr Kock l'a montré le premier. Quoi qu'il en soit, et comme l'animal, au moment de sa mort, ne contient que le parasite à l'état filiforme, il est certain que la putréfaction l'y détruit dans toute sa masse.

Si l'on s'arrêtait à cette opinion pour l'appliquer aux faits de la nature d'une manière absolue, on n'aurait qu'une vue incomplète de la vérité.

---

(1) Je suis même très-porté à croire que c'est dans cette infinie quantité de germes microscopiques qu'il faut aller chercher la solution vraie de la nitrification que MM. Schlœsing et Müntz ont si bien démontrée être sous la dépendance exclusive d'une sorte de fermentation. Un jour, c'était, si j'ai bon souvenir, au mois de juillet 1878, alors que j'étais précisément préoccupé de la présence de tous ces germes microscopiques des terres arables, je reçus la visite de ces savants observateurs. Ils m'apportaient des billes sortant de leurs tubes nitrificateurs, affirmant, par les excellentes preuves qu'ils en ont données, que quelque chose de vivant, existant à la surface de ces billes, devait être l'agent du phénomène. Mais, ajoutaient-ils, « nous avons beau chercher et observer, nous ne trouvons pas d'êtres microscopiques. Voyez, vous-même. » J'examine et je leur dis : « Vous avez raison, il n'y a pas d'êtres microscopiques; mais cela fourmille de leurs germes et voilà, je crois, votre agent nitrificateur ». En d'autres termes, je suis porté à ne pas admettre un ferment spécial, un être en voie de développement (il dénitrifierait plutôt sous cet état, mais un effet physique d'absorption et de transport d'oxygène sur les éléments de l'ammoniaque par les germes innombrables de la terre, analogue à celui qui s'effectue sous l'influence du *mycoderma aceti* dans les liquides alcooliques en voie d'acétification.

Assistons par la pensée à l'enfouissement du cadavre d'une vache, d'un cheval ou d'un mouton morts du charbon. Alors même que les animaux ne seraient pas dépécés, se peut-il que du sang ne se répande pas hors du corps en plus ou moins grande abondance? N'est-ce pas un caractère habituel de la maladie qu'au moment de la mort le sang sort par les narines, par la bouche et que les urines sont souvent sanguinolentes? En conséquence, et dans tous les cas pour ainsi dire, la terre autour du cadavre est souillée de sang. D'ailleurs il faut plusieurs jours avant que la bactéridie se résolve en granulations noffensives par la protection des gaz privés d'oxigène libre que la putréfaction dégage, et pendant ce temps le ballonnement excessif du cadavre fait écouler les liquides de l'intérieur à l'extérieur par toutes les ouvertures naturelles, quand il n'y a pas, par surcroît, déchirure de la peau et des tissus. Le sang et les matières ainsi mêlés à la terre aérée, environnante ne sont plus dans les conditions de la putréfaction, mais bien plutôt dans celles d'un milieu de culture propre à la formation des germes de la bactéridie. Hâtons-nous toutefois de demander à l'expérience la confirmation de ces vues préconçues.

Nous avons ajouté du sang charbonneux à de la terre arrosée avec de l'eau de levûre ou de l'urine aux températures de l'été et aux températures que la fermentation des cadavres doit entretenir autour d'eux comme dans un fumier. En moins de vingt-quatre heures, il y a eu multiplication et résolution en corpuscules-germes des bactéridies apportées par le sang. Ces corpuscules-germes, on les retrouve ensuite dans leur état de vie latente, prêts à germer et propres à communiquer le charbon, non-seulement après des mois de séjour dans la terre, mais après des années.

Ce ne sont là encore que des expériences de laboratoire, il faut chercher ce qui arrive en pleine campagne avec toutes les alternatives de sécheresse, d'humidité et de culture. Nous avons donc, au mois d'août 1878, enfoui dans un jardin de la ferme de M. Maunoury, après qu'on en eut fait l'autopsie, un mouton de son troupeau qui était mort spontanément du charbon.

Dix mois, puis quatorze mois après, nous avons recueilli de la terre de la fosse et il nous a été facile d'y constater la présence des corpuscules germes de la bactéridie et, par l'inoculation, de provoquer sur des cochons d'Inde la maladie charbonneuse et la mort. Bien plus, et cette circonstance mérite la plus grande attention, cette même recherche des germes a été faite avec succès sur la terre de la surface de la fosse, quoique, dans l'intervalle, cette terre n'eût pas été remuée. Enfin, les expériences ont porté sur la terre de fosses où on avait enfoui, dans le Jura, à 2 mètres de profondeur, des vaches mortes du charbon au mois de juillet 1878. Deux ans après, c'est-à-dire récemment, nous avons recueilli de la terre de la surface et nous en avons extrait des dépôts donnant facilement le charbon. A trois reprises, dans cet intervalle des deux années dernières, ces mêmes terres de la des surface fosses nous ont offert le charbon. Enfin, nous avons reconnu que les germes, à la surface des terres recouvrant des animaux enfouis, se retrouvent après toutes les opérations de la culture et des moissons; ces dernières expériences ont porté sur la terre de nos champs de la ferme de M. Maunoury. Sur des points éloignés des fosses, au contraire, la terre n'a pas donné le charbon.

Je ne serais pas surpris qu'en ce moment des doutes sur l'exactitude des faits qui précèdent ne s'élèvent dans l'esprit de l'Académie. La terre qui est un filtre si puissant, dira-t-on, laisserait donc remonter à sa surface les germes d'animaux microscopiques?

Ces doutes pourraient s'étayer même des résultats d'expériences que M. Joubert et moi nous avons publiées autrefois. Nous avons annoncé que les eaux de sources qui jaillissent de la terre à une profondeur même faible sont privées de tous germes, à ce point qu'elles ne peuvent féconder les liquides les plus susceptibles d'altération. De telles eaux cependant sont en contre-bas des terres que traversent incessament, quelquefois depuis des siècles, les eaux pluviales, dont l'effet doit tendre constamment à faire descendre les particules les plus fines des terres superposées à ces sources. Celles-ci, malgré ces conditions propres à leur souillure, restent indéfiniment d'une pureté parfaite, preuve manifeste que la terre, en certaine épaisseur, arrête toutes les particules solides les plus ténues. Quelle différence dans les conditions et les résultats des expériences que je viens de relater,

puisqu'il s'agit au contraire de germes microscopiques qui, partant des profondeurs, remonteraient à la surface, c'est-à-dire en sens inverse de l'écoulement des eaux de pluie et jusqu'à de grandes hauteurs! Il y a là une énigme.

L'Académie sera bien surprise d'entendre l'explication. Peut-être même sera-t-elle émue à la pensée que la théorie des germes, à peine née aux recherches expérimentales, réserve à la science et à ses applications des révélations aussi inattendues. Ce sont les vers de terre qui sont les messagers des germes, et qui, des profondeurs de l'enfouissement, ramènent à la surface du sol le terrible parasite. C'est dans les petits cylindres de terre, à très-fines particules terreuses que les vers rendent et déposent à la surface du sol, après les rosées du matin ou après la pluie, que se trouvent, outre une foule d'autres germes, les germes du charbon. Il est facile d'en faire l'expérience directe : que dans de la terre à laquelle on a mêlé des spores de bactéridies on fasse vivre des vers, qu'on ouvre leur corps après quelques jours, avec toutes les précautions convenables pour en extraire les cylindres terreux qui remplissent leur canal intestinal, on y retrouve en grand nombre les spores charbonneuses. Il est de toute évidence que si la terre meuble de la surface des fosses à animaux charbonneux renferme des germes du charbon, et souvent en grande quantité, ces germes proviennent de la désagrégation par la pluie des petits cylindres excrémentitiels des vers. La poussière de cette terre désagrégée se répand sur les plantes à ras du sol et c'est ainsi que les animaux trouvent au parcage et dans certains fourrages les germes du charbon par lesquels ils se contagionnent, comme dans celles de nos expériences où nous avons communiqué le charbon en souillant de la luzerne. Dans ces résultats, que d'ouvertures pour l'esprit sur l'influence possible des terres dans l'étiologie des maladies, sur les dangers possibles des terres des cimetières, sur l'utilité de la crémation!

Les vers de terre ne ramènent-ils pas à la surface du sol d'autres germes qui ne seraient pas moins inoffensifs pour ces vers que ceux du charbon, mais porteurs cependant de maladies propres aux animaux? Ils en sont, en effet, constamment remplis et de toutes sortes, et ceux du charbon s'y trouvent en réalité toujours associés aux germes de la putréfaction et des septicémies.

Et maintenant, quant à la prophylaxie de la maladie charbonneuse, n'est-elle pas naturellement indiquée? On devra s'efforcer de ne jamais enfouir les animaux dans des champs destinés soit à des récoltes de fourrages, soit au parcage des moutons. Toutes les fois que cela sera possible, on devra choisir pour l'enfouissement des terrains sablonneux ou des terrains calcaires, mais très-maigres, peu humides et de dessication facile, peu propres en un mot à la vie des vers de terre. L'éminent Directeur actuel de l'agriculture, M. Tisserand, me disait récemment que le charbon est inconnu dans la région des *Savarts* de la Champagne. Ne faut-il pas l'attribuer à ce que dans ces terrains pauvres, tels que ceux du camp de Châlons, par exemple, l'épaisseur du sol arable est de $0^{m}$ 15 à $0^{m}$ 20 seulement, recouvrant un banc de craie où les vers ne peuvent vivre? Dans un tel terrain, l'enfouissement d'un animal charbonneux donnera lieu à de grandes quantités de germes qui, par l'absence des vers de terre, resteront dans les profondeurs du sol et ne pourront nuire.

Il serait à désirer qu'une statistique soignée mît en correspondance dans les divers pays les localités à charbon ou sans charbon avec la nature du sol, en tant que celle-ci favorise la présence ou l'absence des vers de terre. M. Magne, membre de l'Académie de Médecine, m'a assuré que dans l'Aveyron les contrées où l'on rencontre le charbon sont à sol argilo-calcaire et que celles où le charbon est inconnu sont à sol schisteux et granitique. Or, j'ai ouï dire que dans ces derniers les vers de terre vivent difficilement.

J'ose terminer cette Communication en assurant que, si les cultivateurs le veulent, l'affection charbonneuse ne sera bientôt plus qu'un souvenir pour leurs animaux, pour leurs bergers, pour les bouchers et les tanneurs des villes, parce que le charbon et la pustule maligne ne sont jamais spontanés, que le charbon existe là où il a été déposé et où l'on en dissémine les germes, avec la complicité inconsciente des vers de terre; qu'en-

fin, si dans une localité quelconque on n'entretient pas les causes qui le conservent il y disparaît en quelques années (1).

Sur la proposition de M. Thenard, l'Académie décide que le Mémoire de M. Pasteur sera adressé à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce.

---

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 19 juillet.** — Recherches sur les alcalis organiques; par M. Berthelot. — L'étude thermique des alcalis organiques est à peine ébauchée : ce que nous savons à cet égard est dû principalement aux travaux de M. Louguinine sur les alcalis organiques, dans les trois séries isomères, et sur les alcalis substitués, chlorés, nitrés, amidés. M. Thomsen a publié aussi des expériences sur la chaleur de neutralisation de quelques alcalis. Mais la chaleur de formation des alcalis organiques n'a jamais été mesurée. J'ai entrepris cette détermination pour les alcalis susceptibles de prendre l'état gazeux à la température ordinaire, et j'ai mesuré la chaleur de combustion de deux d'entre eux, par détonation, dans ma bombe calorimétrique. Les seuls que j'aie pu obtenir purs sont : l'éthylamine et la triméthylamine.

M. Berthelot, en possession de ces deux alcalis, étudie successivement :

1° La chaleur de combustion de l'éthylamine et celle de la triméthylamine ;

2° Leurs dissolutions dans l'eau et la formation des sels dissous ;

3° Le chlorhydrate de triméthylamine;

4° Le partage d'un acide entre la triméthylamine et l'ammoniaque.

M. Berthelot termine ce quatrième chapitre par ces remarques que nous reproduisons :

« Il me paraît utile de signaler ici la prépondérance de la triméthylamine anhydre sur l'ammoniaque, et, en sens inverse, la faiblesse relative de l'hydrate de la première base. J'insisterai également sur la tendance de la triméthylamine à former des hydrates définis, bien plus stables, et produits avec un dégagement de chaleur plus grand que ceux de l'ammoniaque même, et qui établissent aussi la transition avec la quatrième base méthylée de M. Hofmann, base tout à fait comparable à la potasse et aux hydrates alcalins par sa constitution. »

— Modifications des mouvements respiratoires par l'exercice musculaire. Note de M. Marey. — « On sait que l'exercice musculaire, chez ceux qui y sont peu habitués,

---

(1) *Voir* le travail très-intéressant que M. Baillet a publié, il y a dix ans, sur les pâturages de l'Auvergne qui produisent ce que l'on nomme dans ce pays le *mal de montagne* (*Mémoires du Ministère de l'agriculture*, 1870).

Dès 1876, un très-habile vétérinaire, Petit, avait démontré que le mal de montagne n'était autre chose que le charbon, résultat confirmé de nos jours, dans des rapports administratifs remarquables, par M. Maret, de Sallanches. Une circonstance connue de tous dans le Cantal, c'est qu'il est des pâturages qui, depuis un temps immémorial, sont épargnés; qu'il en est où le mal sévit de temps à autre, qu'enfin on en trouve où le bétail est si fréquemment décimé qu'on les a désignés sous le nom de *montagnes dangereuses*, montagnes qu'on abandonne même souvent sans en tirer le moindre produit, « tout au moins pendant quelques années, » dit M. Baillet.

Cette dernière circonstance mérite une grande attention. C'est la preuve que la cause, quelle qu'elle soit, qui produit le charbon dans une localité disparaît avec le temps. Nous en avons eu plusieurs exemples dans le cours de nos recherches en Beauce. M. Boutet, le vétérinaire si connu dans ce pays, nous a indiqué des champs *maudits*, c'est-à-dire des champs où leurs propriétaires assurent que le charbon serait inévitable sur les moutons qu'on y ferait parquer. Aussi le parcage y est-il interdit depuis un certain nombre d'années, c'est-à-dire depuis la constatation des dernières mortalités sur ces champs. Or, sur cinq de ces champs, nous avons établi des troupeaux de moutons et la mortalité a été nulle, excepté pour un des troupeaux où elle a été de 1 pour 100

produit l'essoufflement, c'est-à-dire une respiration plus forte et plus fréquente qu'à l'état normal. C'est une conséquence de la plus grande rapidité du cours du sang qui, revenant en abondance des veines dans le cœur droit, exige, pour traverser le poumon, des respirations plus fréquentes ou plus amples. Il est en effet démontré que le poumon est d'autant plus facilement traversé par le sang que l'inspiration le déploie davantage et en ouvre le système vasculaire.

Or, l'habitude d'un exercice musculaire, de la course, par exemple, a pour effet d'adapter graduellement la fonction respiratoire à la circulation plus rapide qui doit traverser le poumon. Le type respiratoire acquis par le gymnaste consiste en un accroissement énorme de l'ampliation de la poitrine et en un notable ralentissement des mouvements thoraciques.

L'auteur s'est rendu compte par l'instrument qu'il nomme *pneumographe* de l'importance de ces modifications. Les courbes tracées montrent, en effet, que, dans les premiers temps, la respiration est notablement modifiée par la course, mais qu'après un exercice prolongé la différence est devenue insensible. Le nombre des respirations se réduit, en moyenne, de vingt à douze par minute et leur amplitude est plus que quadruplée. On peut donc conclure, qu'après avoir subi les effets de la gymnastique, on respire environ deux fois plus d'air qu'avant d'être soumis à l'entraînement ou à la course. »

— Du renforcement de l'immunité des moutons algériens, à l'égard du sang de rate, par les inoculations préventives. Influence de l'inoculation de la mère sur la réceptivité du fœtus ; par M. A. Chauveau. — « L'inoculation du sang de rate, même sur les sujets réfractaires de l'Algérie, produit toujours des effets appréciables la première fois qu'on la pratique sur un sujet, tels que tuméfaction des ganglions lymphatiques voisins de la région inoculée, élévation de la température générale, avec ou sans signes extérieurs de malaise, comme l'abattement et l'anorexie.

Voyons maintenant ce qui arrive lorsque, tous les phénomènes de la première inoculation ayant disparu, on en pratique une seconde, suivie elle-même de plusieurs autres. Les suites de ces nouvelles inoculations ne ressemblent plus du tout à celles de la première ; les animaux ne paraissent nullement impressionnés par ce nouveau contact avec les agents infectants du sang de rate. Cette innocuité est surtout frappante sur les sujets que la première inoculation a sensiblement éprouvés. Non-seulement ces sujets gardent la vivacité et l'appétit qu'ils avaient perdu au moment de la première inoculation, mais, de plus, on ne voit pas survenir d'engorgement ganglionnaire appréciable : c'est à peine si l'on a le temps de constater une prompte et fugitive élévation de la température rectale.

La répétition des inoculations m'a toujours paru assurer de plus en plus l'accroissement de l'immunité naturelle. J'ai encore en ce moment des moutons algériens qui, du mois de juin 1879 au mois d'avril 1880, ont subi de sept à huit inoculations ; celles que l'on pratique maintenant restent absolument sans effet.

Tous ces faits ont certainement un grand intéret, mais le fait le plus intéressant qui soit résulté de mes expériences sur l'inoculation préventive des moutons algériens est peut-être celui dont il me reste à parler.

Sur tous les agneaux qui viennent de naître, on observe, après les inoculations bactéridiennes, les mêmes phénomènes que chez les adultes : parfois malaises apparents, toujours élévation de la température rectale et tuméfaction plus ou moins évidente des ganglions lymphatiques voistns de la région inoculée. Or, aucun de ces phénomènes ne se manifeste si la mère du jeune agneau a été inoculée plusieurs fois dans les derniers mois de la gestation. La résistance du jeune sujet est alors aussi complète que possible. C'est le 24 septembre 1879 que j'ai constaté ce fait pour la première fois sur un agneau, né le 8, d'une mère qui avait été inoculée le 5 et le 21 juillet précédent. Littéralement couvert de piqûres d'inoculations, à diverses reprises, cet agneau ne présenta jamais trace de tuméfaction ganglionnaire, ni d'élévation de la température rectale. Il en fut exactement de même sur deux autres agneaux dont les mères avaient été inoculées trois et quatre semaines avant la mise bas, avec de notables quantités de virus, introduites par injections sous-cutanées.

De ce fait découlent d'importantes conséquences pour la théorie de l'immunité communiquée ou renforcée par les inoculations préventives. Comme l'a si bien démontré M. Davaine, les bâtonnets bactéridiens ne se multiplient pas dans le sang du fœtus, même quand on en trouve de prodigieuses quantités dans le sang de la mère. Les éléments solides normaux du sang ne passent pas, du reste, plus communément d'un système vasculaire dans l'autre. Seul, le plasma sanguin peut faire l'objet d'échanges osmotiques actifs entre la mère et le fœtus. On est donc autorisé à conclure, relativement aux inoculations préventives du sang de rate :

1° Que le contact direct de l'organisme animal avec les éléments bactéridiens n'est pas nécessaire à la stérilisation ultérieure de cet organisme;

2° Que les inoculations préventives agissent sur les humeurs proprement dites, rendues stériles et stérilisantes, soit par soustraction de substances nécessaires à la prolifération bactéridienne, soit plutôt par addition de matières nuisibles à cette prolifération. »

— M. de Lesseps communique à l'Académie les observations suivantes, au sujet de l'établissement du barrage de la Gileppe (Belgique). La captation et l'aménagement des eaux comptent parmi les travaux les plus utiles pour la richesse agricole et industrielle d'un pays. A ce titre, le barrage de la Gileppe, comme celui du Furens, peut servir de modèle.

— M. Ch. Brame prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place de correspondant pour la section de physique, laissée vacante par le décès de M. Lissajous.

— M. A. Borius exprime le désir de faire partie de la prochaine expédition pour l'observation du passage de Vénus.

— M. le Maire de Clermont-Ferrand prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à l'inauguration de la statue de Blaise Pascal, le 5 septembre prochain.

— Éphéméride de la comète *b* 1880 (Schaeberle); par M. G. Bigourdan, présentée par M. Tisserand.

— Réponse à une remarque de M. Sylvester concernant les leçons sur la théorie des nombres de Dirichlet; par M. R. Dedekind.

— Sur la cause des spectres fugitifs observés par M. Trouvelot sur la limbe solaire. Lettre de M. P. Tacchini à M. le Secrétaire perpétuel. — « A propos des spectres fugitifs observés près du limbe solaire par M. L. Trouvelot, je demande à l'Académie la permission de lui présenter les considérations suivantes :

Au commencement de nos observations spectroscopiques solaires (1871), j'ai vu des spectres fugitifs, dont l'apparition concordait avec le passage, au voisinage ou en avant du soleil, de quelques pigeons, alors très-nombreux à l'Observatoire; après que les pigeons furent enlevés, je n'eus plus l'occasion de constater le phénomène.

Le 4 juillet, j'ai fait des observations sur différents points du bord solaire; j'ai toujours trouvé que le phénomène concordait avec les passages, près du soleil, d'un grand nombre d'hirondelles. Je pensai alors que, si le phénomène est dû au passage des oiseaux, la question serait résolue définitivement en faisant des observations simultanées à Rome et à Palerme, car à Palerme il n'y a point d'hirondelles, et dans cette saison les passages des autres sortes d'animaux sont très-rares. Je convins donc d'observer simultanément avec M. le professeur Ricco, astronome à l'Observatoire de Palerme, les mêmes traits du limbe solaire.

Voici les résultats :

| | Temps des observations. | Spectres fugitifs observés. | |
|---|---|---|---|
| | h. h. m. | à Rome. | à Palerme. |
| *1880.* — Juillet 9 | 7 à 7.40 | 7 | 0 |
| — 9 | 8 8.40 | 8 | 0 |
| — 10 | 8 8.40 | 17 | 0 |
| — 11 | 8 8.40 | 32 | 0 |

Il est donc évident que le phénomène n'est pas solaire, mais purement terrestre, et, dans le cas actuel, limité à la station de Rome.

Pendant les observations faites les 9, 10 et 11, j'ai fait noter les passages des oiseaux sur la projection du soleil obtenue avec le chercheur de mon équatorial; on a obtenu les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Le 9 juillet........................ | 94 |
| 10 — ...................... | 58 |
| 11 — ...................... | 107 |

Il n'y a certainement pas de rapport direct entre le nombre des passages et le nombre des spectres fugitifs observés, et il est facile d'en comprendre la raison; mais ces nombres montrent combien de ces oiseaux passent devant la fenêtre de ma chambre équatoriale en un petit nombre de minutes. Or, on sait que les hirondelles restent le matin assez bas, en volant avec une vitesse prodigieuse et en changeant rapidement de direction; tandis que, plus le soleil s'élève, plus ces oiseaux montent, de manière qu'après 10 heures la plus grande partie est à une grande hauteur, et on les voit précisément quand ils se disposent convenablement pour réfléchir les rayons du soleil; ils apparaissent alors comme des points brillants. A une telle hauteur, le nombre des passages devant l'objectif sera nécessairement plus petit, et leurs images sur la projection solaire seront plus faibles et plus lentes. Si donc les spectres fugitifs sont produits par ces oiseaux, leur nombre devra diminuer vers midi, et c'est précisément ce que nous avons vérifié.

On en peut conclure, ce me semble, non-seulement que le phénomène est terrestre, mais encore que les spectres observés par moi sont dus aux passages des hirondelles sur le soleil. »

— Sur l'électricité atmosphérique; par M. Mascart. — « L'auteur a recueilli l'électricité à l'aide d'un électromètre à quadrants, de sir W. Thomson, dans lequel les déviations de l'aiguille sont transmises mécaniquement à un crayon qui trace des traits sur le papier à intervalles très-rapprochés. Les courbes obtenues n'ont pas la continuité que l'on est habitué à rencontrer dans la plupart des phénomènes météorologiques; elles présentent souvent des variations brusques, quelquefois d'un bout à l'autre de l'échelle à quelques minutes d'intervalle.

L'examen de ces courbes, au point de vue des changements accidentels, met en évidence un certain nombre de faits qui sont déjà connus pour la plupart. Le potentiel de l'air est généralement positif, particulièrement quand le ciel est pur. Par les temps couverts, le potentiel diminue, présente des variations rapides et se montre de temps en temps négatif.

La pluie donne presque toujours de grandes déviations négatives. L'approche d'un orage se traduit, le plus souvent, par une grande variation négative, suivie d'oscillations très-étendues dans les deux sens, avec une prédominance marquée de potentiels négatifs. Les pluies positives sont extrêmement rares et ne paraissent jamais se produire en dehors des temps d'orage.

Dans l'état moyen, le potentiel de l'air, toujours positif, est beaucoup plus élevé et plus uniforme la nuit que le jour. De neuf heures du soir à trois heures du matin, il varie peu; il baisse au lever du jour, prend une valeur minimum vers trois heures de l'après-midi, se relève ensuite rapidement et atteint son maximum vers neuf heures.

Il n'y a donc qu'un minimum pendant le jour et un maximum presque constant dans une grande partie de la nuit, c'est-à-dire une seule période diurne, au moins quand on envisage le terme le plus important du phénomène.

L'existence du maximum de nuit est en désaccord avec la règle généralement adoptée.

On admet, en effet, d'après les expériences de Quetelet à Bruxelles, qu'il existe deux maxima d'électricité, le matin et le soir, et deux minima, l'un dans la journée et l'autre dans la nuit. Si les résultats que j'ai constatés représentent réellement la marche normale, cette discordance doit être attribuée aux méthodes d'observation.

— Sur les courants alternatifs et la force électromotrice de l'arc électrique. Note de M. J. Joubert.

— Sur un nouveau thermomètre à air; par M. A. Witz. C'est une sorte de thermomètre de Leslie, dont une des boules d'air est maintenue à une température constante; les indications de l'instrument sont dès lors absolues, et l'on peut graduer en degrés le tube dans lequel se déplace le liquide. L'air de cette boule est maintenu à une température fixe par un fil de platine très-fin échauffé par le passage d'un courant.

— Sur quelques combinaisons fluorées de l'uranium avec les métaux alcalins; par M. A. Ditte. — En résumé, l'action d'un fluorure neutre des métaux alcalins sur l'oxyde vert d'uranium donne de beaux cristaux insolubles et anhydres de composés analogues, présentant la formule $U^2O^2Fl, 2MFl$; l'action du fluorure acide de ces mêmes métaux donne des sels solubles et hydratés, dont la composition peut être exprimée par la formule $U^3OFl^2, 2MFl, nHO$. »

— Sur le poids atomique et les propriétés principales du glucium. Note de MM. L. F. Nilson et O. Pettersson.

— Sur quelques combinaisons appartenent au groupe des créatines et des créatinines. Note de M. E. Duvilliers.

— Action du chlorure d'éthyle sur les éthylamines. Note de MM. E. Duvilliers et A. Buisine, présentée par M. Wurtz. — Hofmann a indiqué que le meilleur procédé pour obtenir les bases éthylées consistait à faire réagir en vase clos, à 100 degrés, le chlorure d'éthyle sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Dans ces conditions, il reconnut que les trois éthylamines prenaient naissance, que, dans le mélange, la monoéthylamine et la diéthylamine dominaient de beaucoup et que ces deux bases se trouvaient à peu près en parties égales.

Antérieurement, Groves avait reconnu qu'il se formait dans cette réaction une petite quantité de chlorure de tétraméthylammonium. Nous avons vérifié ce fait.

L'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque ne fournit en abondance que la monoéthylamine et la diéthylamine. Dans le but d'obtenir en grande quantité les autres bases éthylées, nous avons fait réagir, molécule à molécule, en vase clos, à 100 degrés, le chlorure d'éthyle sur la solution alcoolique du mélange des éthylamines produites par l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque et privées de l'ammoniaque non transformée. Nous avons obtenu, après avoir chassé l'alcool et décomposé les produits de la réaction par un excès de soude, un mélange de bases volatiles dont nous avons effectué la séparation par le procédé que nous avons indiqué précédemment. Dans ce mélange, la triéthylamine domine, et la monoéthylamine et la diéthylamine sont à peu près en parties égales.

Dans le résidu très-alcalin des produits de la réaction, traités par la soude, pour mettre les bases volatiles en liberté, après avoir chassé ces bases, nous avons recherché la présence du chlorure de tétraméthylammonium.

A cet effet, on sature ce résidu par l'acide chlorhydrique, puis on en sépare la plus grande partie du sel marin par des concentrations successives. Il reste enfin une eau amère sirupeuse, qu'on traite par l'acool pour précipiter le sel marin. On obtient ainsi, après avoir chassé l'alcool, une liqueur sirupeuse de chlorure de tétraéthylammonium que nous avons caractérisée par ses réactions principales. Ce produit s'obtient en quantité assez notable; c'est cependant le moins abondant des produits de la réaction.

L'action du chlorure d'éthyle sur le mélange d'éthylamine qu'on obtient en faisant réagir le chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque fournit les quatres bases éthylées. On peut représenter approximativement par les nombres suivants les quantités relatives de chacune de ces bases que l'on obtient :

| | |
|---|---|
| Triéthylamine.................... | 4 |
| Diéthylamine..................... | 2 |
| Monoéthylamine.................. | 2 |
| Hydrate de tétraéthylammonium... | 1 |

En résumé, l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, étudiée par Hofmann, et l'action, que nous venons d'étudier, du chlorure d'éthyle sur les éthylamines qui prennent naissance dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque, permettent d'obtenir facilement les quatre bases éthylées en grande quantité.

L'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque et les éthylamines se fait donc bien plus régulièrement que celle des éthers méthyliques sur l'ammoniaque et les méthylamines qui ne fournissent, comme nous l'avons montré, que peu de diméthylamine et de triméthylamine, mais donnent surtout de la monométhylamine et des sels de tétraméthylammonium. »

— Action de l'électrolyse sur la benzine. Note de M. Ad. Renard, présentée par M. Wurtz.

— Sur une altération particulière de la viande de boucherie. Note de M. Poincaré. — « En examinant une série de viandes refusées à l'abattoir de Nancy, j'ai rencontré, dans plusieurs spécimens, des éléments hétérogènes qui m'ont paru être constitués par des parasites non encore signalés, et mériter d'attirer l'attention des helminthologistes.

Ces éléments (mot que j'emploie afin de ne préjuger en rien de leur nature) sont enchâssés, sans la moindre enveloppe kysteuse, entre les fibres musculaires, mais d'une façon tellement intime, qu'au premier abord ils paraissent même occuper une zone de la cavité du sarcolemme; mais, en les isolant par dilacération, on constate facilement leur indépendance. Du reste, pour beaucoup, cet isolement s'opère spontanément. En quelques heures, on voit les éléments émerger de plus en plus sur les bords de la coupe et finir par s'en détacher. Ce résultat ne saurait être attribué à une véritable migration naturelle. Il s'agit plutôt d'une énucléation, œuvre du retrait éprouvé par le tissu musculaire, d'autant plus que le fait s'observe presque exclusivement après l'emploi du picrocarminate ou du carmin.

Malgré le défaut d'organisation et l'état purement granuleux de la masse intérieure, il me paraît impossible de voir là une simple altération pathologique du tissu musculaire, en raison de la forme générale qui se montre constamment la même, en raison aussi de l'indépendance vis-à-vis des fibres. Quoique ces éléments n'aient même pas une organisation suffisante pour être considérés, sans contestation, comme des embryons d'helminthes, et quoiqu'ils présentent une certaine analogie avec les grégarines, comme j'ai rencontré des éléments semblables dans des muscles de porcs atteints de ladrerie, il est permis de se demander si ce n'est pas là une des phases ou métamorphoses des tœnioïdes, et si ce n'est pas par leur intermédiaire que la viande crue de bœuf donne le ténia à tant de malades.

— Sur la production du charbon par les pâturages; par M. Poincaré. — « Je crois devoir faire connaître immédiatement les premiers résultats d'expériences que je me propose de poursuivre, parce qu'ils se rattachent à la communication si intéressante que M. Pasteur vient de faire à l'Académie. (Voir le Mémoire de M. Pasteur dans ce numéro, page 993.)

Dans une ferme isolée des environs de Nancy, dix-neuf bêtes à cornes moururent du charbon dans l'espace de trois semaines. M. Tisserand, vétérinaire, ayant remarqué que l'herbe du pré où les animaux de la ferme allaient pâturer était constamment mouillée par un liquide d'apparence marécageuse, pensa que là pouvait se trouver la cause de cette épizootie locale, d'autant plus que l'isolement absolu du troupeau semblait exclure tout autre mode de production. Il engagea le fermier à ne plus mettre ses animaux en pâture. Un autre vétérinaire, consulté, déclara, au contraire, que, pour faire cesser la maladie, le mieux était de ne plus rentrer les bêtes à l'écurie et de les laisser constamment en plein air. L'application de ce dernier conseil donna lieu à trois nouvelles victimes.

M. Tisserand me remit à la fois de l'eau du pâturage et du sang d'un des animaux morts. J'ai trouvé, dans le premier de ces liquides, des bactéridies semblables à celles que renfermait le sang. Mais j'ai cru devoir surtout recourir au réactif physiologique.

Le 30 juin 1880, une injection sous-cutanée d'eau de pâturage fut pratiquée sur un cobaye. Il devint malade dans la journée du 2 au 3 juillet et succomba pendant la nuit

du 3 au 4. Son sang, examiné au microscope, présenta l'altération parasitaire décrite par Davaine et fut injecté, le 5 juillet, sur un second cobaye, qui mourut, lui, dans la nuit du 5 au 6. L'autopsie et l'examen microscopique vinrent démontrer la nature charbonneuse de l'affection à laquelle il avait succombé. »

— Observations sur l'origine des fibrilles dans les faisceaux du tissu conjonctif; par M. Laulanié.

— Sur les échinides des terrains tertiaires de la Belgique. Note de M. G. Cotteau, présentée par M. Hébert.

— M. Vulpian fait hommage à l'Académie, au nom de M. E. Pelikan, président du Conseil médical de Saint-Pétersbourg, et de M. J. Trapp, membre du même Conseil, d'un ouvrage écrit en langue russe et intitulé : *Pharmacopée russe.*

La séance est levée à quatre heures un quart.

**Séance du 26 juillet.** — M. de Quatrefages adresse à M. le Président la lettre suivante :

« M. Milne-Edwards a présenté récemment à l'Académie le dernier volume de ses *Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparées de l'homme et des animaux.*

Quelques anciens élèves de notre illustre confrère ont pensé pouvoir saisir cette occasion, pour offrir un témoignage public de reconnaissance au maître que ses travaux ont placé depuis bien des années à la tête des sciences zoologiques. Il s'est rapidement formé un Comité, composé de M. Dumas, secrétaire perpétuel; des membres de la section de zoologie de l'Académie des sciences; de tous les professeurs de zoologie, d'anatomie et de physiologie de nos grands établissements d'instruction publique (Collège de France, Muséum, Faculté de médecine et Faculté des sciences) et de M. Masson, éditeur des œuvres de M. Milne Edwards.

Au nom de ce Comité, j'ai l'honneur de demander à l'Académie de vouloir bien autoriser l'ouverture, dans ses bureaux, d'une souscription dont le produit sera employé à faire frapper une médaille à l'effigie du doyen des zoologistes français.

Permettez-moi, Monsieur le Président et bien honoré confrère, de vous présenter cette requête à l'Académie, et veuillez agréer l'expression de mon respectueux dévouement. »

M. le Secrétaire perpétuel pense que l'Académie, qui a suivi avec une si vive sympathie les travaux que notre illustre confrère a consacrés à son œuvre monumentale, saisira avec empressement l'occasion de manifester l'importance qu'elle attache à la voir si généreusement terminée.

L'Académie décide qu'une liste de souscription sera ouverte, à ce sujet, au secrétariat de l'Institut. (*Finis coronat opus.*)

— Nous espérons que le même honneur sera fait à M. Chevreul quand il aura terminé son Mémoire sur le suint, dont l'impression, qui avait été commencée, s'est arrêtée et dont les feuilles ont même été retirées du volume des Mémoires de l'Académie.

— Appareils pour mesurer la chaleur de combustion des gaz par détonation; par M. Berthelot.

— Sur la dissolution du chlore dans l'eau; par M. Berthelot. — « L'eau dissout des proportions de chlore, qui varient à une même température avec la durée du contact et l'intensité de la lumière : ainsi j'ai trouvé, vers 12 degrés, que 1 litre d'eau pure a dissous tout d'abord, par saturation dans 1 atmosphère de chlore pur, sous la pression ordinaire : 4 grammes; ce qui paraît répondre à la vraie solubilité; puis, en prolongeant très-longtemps l'action, on a obtenu 6 grammes. Ces variations sont dues à la décomposition lente de l'eau et à la formation des oxacides de chlore : c'est en raison de cette décomposition que Pelouze a pu trouver jusqu'à 8gr.2 à 10 degrés; le nombre réel qui répond à la solubilité proprement dite du chlore dans l'eau étant probablement moitié moindre.

Les variations dans la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau d'un même poids

de chlore, soit 35$^{gr}$.5, ne sont pas moins considérables; car cette chaleur peut varier, d'après mes anciennes mesures (1), de + 1$^{cal}$.50 à + 3$^{cal}$.77. Le premier chiffre répond à une simple dissolution, le second à une décomposition de l'eau par le chlore. »

Nous bornerons là la publication du Mémoire de M. Berthelot qui s'étend à un grand nombre de composés et nous terminerons par les spéculations qu'il présente sur l'existence possible d'un *trichlorure d'hydrogène.*

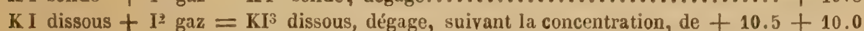
« La solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique concentré peut aller à un poids triple de la solubité normale du chlore dans l'eau pure ; et la chaleur dégagée par chaque unité de poids du chlore ainsi dissous dans l'acide chlorhydrique est triple de la quantité analogue observée dans l'eau. Ces faits conduisent à soupçonner la formation d'une combinaison particulière entre le chlore et l'acide chlorhydrique. A ce point de vue, les rapprochements suivants sont dignes d'intérêt.

La fixation de $Cl^2$ sur le perchlorure d'iode ICl, qu'il change en trichlorure :

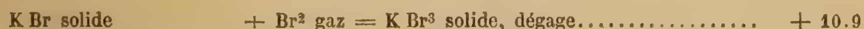
$ICl$ solide + $Cl^2$ gaz = $ICl^3$ solide, dégage.............................. + 9$^{cal}$.6

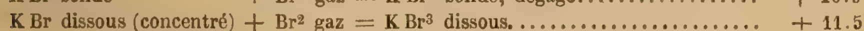
La fixation de $I^2$ gazeux sur l'iodure de potassium, changé en triiodure :

$KI$ solide + $I^2$ gaz = $KI^3$ solide, dégage.................................. + 10.8


$KI$ dissous + $I^2$ gaz = $KI^3$ dissous, dégage, suivant la concentration, de + 10.5 + 10.0

La fixation de $Br^2$ gazeux sur le bromure de potassium :


$KBr$ solide + $Br^2$ gaz = $KBr^3$ solide, dégage.................. + 10.9


$KBr$ dissous (concentré) + $Br^2$ gaz = $KBr^3$ dissous......................... + 11.5

Or, d'après les chiffres trouvés plus haut, on aurait :

$HCl$ dissous + $Cl^2$ gaz = $HCl^3$ dissous.................................... + 9.4

Toutes ces valeurs sont voisines et elles s'accordent, je le répète, avec l'accroissement de solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique pour faire admettre l'existence d'un perchlorure d'hydrogène, probablement un *trichlorure d'hydrogène*, d'après les analogies. Ce composé ne pourrait exister d'ailleurs qu'en présence d'un grand excès d'acide, c'est-à-dire à l'état dissocié.

Je rappellerai ici que les solutions concentrées d'acide bromhydrique dissolvent le brome en abondance; de même l'iode, dans les solutions iodhydriques. Le gaz iodhydrique même, se décomposant spontanément à la température ordinaire, fournit un periodure d'hydrogène liquide. Ces composés rappellent encore les arséniure et phosphure d'hydrogène solides et saturés de phosphore et d'arsenic, aussi bien que les persulfures et les peroxydes d'hydrogène. Tous ces corps semblent engendrés de la même manière, par suite de l'accumulation de l'élément négatif dans les combinaisons hydrogénées et conformément à la loi des proportions multiples.

— Sur la théorie des sinus des ordres supérieurs; par M. Yvon Villarceau.

— Substances adressées au Muséum, comme des météorites avec lesquelles on les a confondues à tort; par M. Daubrée.

— Note sur les transformations successives de l'image photographique par la prolongation de l'action lumineuse ; par M. J. Janssen.

— Rapport sur le projet contenu, dans les documents de M. de Lesseps, pour l'ouverture d'un canal interocéanique à Panama; par M. de la Gournerie (1re partie).

— Rapport sur le Mémoire de M. le docteur Companyo, intitulé : *Projet d'organisation du service de santé du canal interocéanique de Panama*; par M. Larrey.

— M. P. H. Boutigny soumet au jugement de l'Académie le résultat de quelques nouvelles expériences se rapportant à ce qu'il a nommé *l'état sphéroïdal.* — Sujet épuisé.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. V, p. 322 à 326.

— Sur la théorie des sinus des ordres supérieurs. Note de M. J. Farkas, communiquée par M. Yvon Villarceau.

— Sur la transformation des équations différentielles linéaires. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur une propriété des fonctions et des courbes algébriques. Note de M. E. Picard.

— Sur les causes d'altération intérieure des chaudières à vapeur. Note de M. Lodin, présentée par M. Resal. — « L'importance des altérations signalées, dans certains cas, sur la surface interne des chaudières à vapeur nous a amené à entreprendre une évaluation au moins approximative de l'intensité des diverses actions oxydantes capables d'agir sur les tôles. Pour nous placer dans des conditions aussi définies que possible, nous avons opéré sur du fil de fer de section identique, enfermé dans des tubes scellés à la lampe avec de l'eau pure ou avec diverses dissolutions.

Nous avons constaté que l'action prédominante, en présence des eaux ordinaires, était celle de l'oxygène de l'air dissous, et que cette action n'était pas plus intense au contact de l'eau distillée qu'au contact des eaux calcaires, contrairement à ce qu'auraient pu faire supposer certains faits observés dans la pratique. Toutes les déterminations numériques indiqueraient plutôt le contraire : l'absorption d'oxygène par mètre carré et par heure est d'environ $0^{gr}.18$ vers 20 degrés et de $1^{gr}.65$ à 100 degrés en présence de l'eau distillée; elle est, aux mêmes températures, de $0^{gr}.23$ et de $1^{gr}.80$ pour l'eau calcaire.

Une autre cause d'oxydation, d'importance bien moindre, est la décomposition de l'eau par le fer. Cette réaction avait déjà été signalée pour le fer très-divisé; nous ne croyons pas qu'elle ait encore été établie pour le fer travaillé. Le dégagement d'hydrogène a été constant avec toutes les dissolutions que nous avons employées; il est minimum avec l'eau pure. Vers 125 degrés il correspond à une absorption d'oxygène de $0^{gr}.007$ par mètre carré et par heure en présence de l'eau distillée, de $0^{gr}.009$ pour l'eau calcaire, de $0^{gr}.047$ pour l'eau de mer, de $0^{gr}.35$ pour l'eau saturée de chlorure de sodium et $0^{gr}.127$ pour l'eau contenant un cinquième de chlorure de magnésium cristallisé. Ces déterminations, qui ne doivent d'ailleurs être considérées que comme une première approximation, montrent le peu d'importance de cette action, comparée à la première, du moins dans les conditions ordinaires.

Les dépôts calcaires ne pouvant avoir d'adhérence que sur une surface qui a subi un commencement d'oxydation, nous fûmes amené à nous demander si les divers désincrustants employés dans l'industrie, d'une manière purement empirique, n'étaient pas simplement des réducteurs capables d'empêcher l'oxydation des tôles. En ce qui concerne le zinc, cette explication était indiquée tout naturellement par les propriétés du métal, qui décompose l'eau à 100 degrés beaucoup plus énergiquement que le fer; elle a pu être facilement vérifiée. Le fer, enfermé en tube scellé avec du zinc et de l'eau au-dessus de 100 degrés, conserve son poli, tandis que dans les mêmes conditions, en l'absence du zinc, il se recouvre rapidement d'oxyde. Nous avons constaté en même temps que, aux mêmes températures, en présence de l'eau pure, le zinc réduit le minium et la litharge, ce qui expliquerait l'altération de certains joints au minium signalée dans la pratique.

Le bois de campêche ayant été employé assez souvent comme désincrustant, nous avons étudié l'action de l'hématoxyline. Ce corps absorbe l'oxygène au-dessus de 100 degrés en présence de l'eau, mais il semble activer le dégagement d'hydrogène au lieu de le réduire. Après réaction, le liquide tient en suspension une matière violet noirâtre qui renferme du fer en proportion très-notable.

La fécule de pomme de terre, également usitée en pratique, n'absorbe nullement l'oxygène de l'air; elle semble aussi activer un peu la décomposition de l'eau. Le produit obtenu est noir et contient du fer, comme dans le cas précédent.

Ces deux corps n'agissent donc pas comme réducteurs; mais les composés qu'ils donnent avec l'oxyde de fer n'ont que fort peu d'adhérence avec la tôle et permettent facilement la séparation des dépôts calcaires. »

— Sur une méthode d'autocollimation directe des objectifs et son application à la mesure des indices de réfraction des verres qui les composent. Note de M. Ad. Martin.

— Sur l'emploi d'un sphéromètre ; par M. Ad. Martin.

— Sur les causes du magnétisme terrestre. Note de M. Selim Lemstrom, présentée par M. Tresca.

— Sur un paraxode électrodynamique. Note de M. Gerard-Lescuyer, présentée par M. Thenard.

— Recherches sur l'ozone. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis.

— Sur une nouvelle modification isomérique de l'hydrate d'alumine. Note de M. D. Tommasi. — « L'hydrate d'alumine ordinaire, tel qu'on l'obtient en précipitant une solution d'alun avec l'ammoniaque, abandonné à lui-même en présence de l'eau, éprouve, au bout de trois mois environ, une modification moléculaire; de soluble qu'il était auparavant dans les acides et les alcalis, il est devenu insoluble, ou du moins fort peu soluble, comme l'alumine calcinée, bien qu'il renferme toujours ses trois molécules d'eau (1).

Les acides chlorhydrique et azotique concentrés ne dissolvent pas immédiatement le trihydrate d'alumine $\delta$ humide ; pour que la dissolution ait lieu, il faut environ soixante heures, en employant pour 2 à 3 grammes d'alumine humide 20 centimètres cubes d'acide. Pour saturer un poids donné d'acide chlorhydrique avec l'alumine $\delta$, il faut environ un mois. Si l'on emploie pour la même quantité d'alumine 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ou nitrique dilué au dixième, il faut alors plus de vingt-cinq jours pour que l'alumine puisse se dissoudre. 2 à 3 grammes d'alumine humide, traités par 20 centimètres cubes d'une solution très-concentrée de potasse, ne se dissolvent qu'au bout de soixante heures. Avec une solution diluée de potasse (solution primitive 10 centimètres cubes + 50 centimètres cubes d'eau) l'alumine $\delta$ ne s'était pas encore entièrement dissoute après quarante jours.

L'acide acétique cristallisable n'a pas non plus d'action sur l'alumine $\delta$. Ainsi 2 à 3 grammes d'alumine $\delta$ humide, traités par 20 centimètres cubes d'acide acétique, ne se dissolvent qu'en très-petite quantité ; la presque totalité de l'alumine était restée sans se combiner à l'acide, même après quarante jours de contact.

L'acide sulfurique concentré, ou peu dilué, se combine de suite avec l'alumine $\delta$; 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à quatre centièmes ne dissolvent 2 à 3 grammes d'alumine qu'au bout de six jours.

Enfin, un autre caractère plus saillant permet de distinguer le trihydrate $\alpha$ (alumine normale) du trihydrate d'alumine $\delta$ : c'est que, tandis que l'alumine normale forme avec son chlorure un oxychlorure, l'alumine $\delta$ ne se combine pas avec son chlorure. »

— Sur l'action ultime du brome sur l'acide malonique. Note de M. B. Petrieff.

— Sur la chaleur et le volume moléculaire des terres rares et de leurs sulfates; par MM. L.-F. Nilson et O. Pettersson.

— Sur une fermentation nouvelle du glucose. Note de M. L. Boutroux, présentée par M. Wurtz. — Dans la séance du 4 mars 1878 (2), j'ai présenté une Note intitulée *Sur la fermentation lactique*. Je dois maintenant rectifier une erreur que j'ai commise dans ce travail. L'acide qui se produit dans la fermentation que j'ai étudiée n'est pas, comme je le pensais, de l'acide lactique, de sorte que le titre même de la note est inexact.

L'acide que j'ai obtenu est un produit d'oxydation du glucose. La production de l'acide gluconique dans la fermentation que j'ai étudiée se fait sans aucun dédoublement, par une simple oxydation ; j'ai vérifié que dans le liquide fermenté le glucose disparu est

---

(1) Je propose de désigner par la lettre $\delta$ ce nouvel isomère du trihydrate d'alumine, afin de le distinguer de ses trois autres isomères, savoir : le trihydrate $\alpha$ (alumine normale), le trihydrate $\beta$ (gibbsite) et le trihydrate $\gamma$ (alumine colloïdale de Graham).

(2) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1878, p. 459.

remplacé par un poids un peu supérieur d'acide, et que pour 1 équation d'acide formé il y a 2 équations d'oxygène absorbés.

Ce n'est donc pas là une fermentation proprement dite, si l'on réserve ce mot pour les modifications profondes, accompagées de dégagement de gaz, que subissent les matières fermentescibles sous l'influence de cellules vivantes. D'ailleurs, l'organisme qui produit cette transformation, au lieu d'être anaérobie comme ceux qui produisent les fermentations proprement dites, est essentiellement aérobie.

Les faits qui précèdent laissent subsister tous ceux qui sont mentionnés dans ma première Note, pourvu qu'on remplace partout le mot *lactique* par le mot *gluconique*. Je renvoie donc à cette Note pour tout ce qui concerne l'étude morphologique et physiologique du ferment.

Le résultat que j'ai annoncé dans cette Note sur l'identité de ce ferment avec le *mycoderma aceti* a été confirmé par mes nouvelles expériences. Le même organisme, semé dans un milieu sucré, produit l'acide gluconique, et, semé dans un milieu alcoolique, produit l'acide acétique. Seulement il existe plusieurs espèces de *mycoderma aceti*, et je ne sais si toutes ces espèces sont également propres à la production de l'acide gluconique. »

— De l'absorption et de l'élimination des poisons chez les céphalopodes. Note de M. E. Yung, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Vitesse de transmission de l'excitation motrice dans les nerfs du homard. Note de MM. L. Fréderico et G. Vandevelde, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la sensibilité différentielle de l'œil pour de petites surfaces lumineuses. Note de M. Aug. Charpentier, présentée par M. Vulpian.

— Contributions à la flore paléozoïque. Note de M. L. Crié, présentée par M. Chatin.

— La Loire, le Loiret et les courants souterrains du val d'Orléans. Note de M. Sainjon, présentée par M. Daubrée.

— Sur le gisement de silex taillés d'El Hassi (Sahara algérien). Note de M. G. Rolland, présentée par M. Daubrée.

— Sur le moyen d'obtenir des épreuves photographiques en ballon libre. Note de M. P. Desmarets, présentée par M. Janssen. — « Dans l'ascension que j'ai exécutée le 14 juin dernier, à $5^h.45^m$ du soir, à l'occasion des fêtes de Rouen, j'ai été assez heureux pour obtenir deux clichés, dont je mets des épreuves sous les yeux de l'Académie.

La chambre noire était carrée, du format ordinaire, demi-plaque à châssis doubles, à glaces 18 × 18.

L'objectif, de la maison Derogy, était un aplanétique 21 × 27. Son foyer mesurait $0^m.29$ et son diaphragme $0^m.035$ de diamètre. Les lentilles avaient $0^m.044$ d'ouverture.

L'obturateur électrophotographique a été combiné par moi, de concert avec M. de Combettes, en m'inspirant du système d'obturateur instantané que M. Janssen a organisé d'une façon si parfaite pour son observatoire de Meudon. Il se compose d'un disque en caoutchouc durci, percé de deux ouvertures circulaires placées sur un même diamètre et égales en grandeur à celle des lentilles de l'objectif. Ce disque est mis en rotation rapide par un mouvement d'horlogerie. Les déclanchements s'opèrent au moyen d'un courant électrique, agissant sur deux électro-aimants Bourbouze, et obtenu à l'aide de deux petits éléments à renversement au bisulfate de mercure de M. Trouvé.

J'ai employé, comme plaques sensibles, des glaces au gélatino-bromure d'une fabrication spéciale et préparées par M. Laisné. Je me suis servi du développement à l'oxalate de fer pour révéler mon image.

Je n'ai pu encore exécuter les expériences nécessaires pour évaluer quelle a pu être la fraction de seconde pendant laquelle la plaque impressionnable est restée exposée à la lumière; mais, comme les épreuves sont très-nettes, il faut que le temps de pose ait été extrêmement réduit... »

**Séance du 2 août.** — Sur la préparation du chlore; par M. Berthelot. — « La préparation du chlore, au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, est

accompagnée de circonstances singulières qui ont attiré souvent l'attention des chimistes.

En effet, la réaction est fondée sur la formation du chlorure manganeux, Mn Cl, corps dont la composition ne répond pas à celle du bioxyde $MnO^2$. Mais le dégagement du chlore est précédé par la production d'une liqueur brune, regardée en 1821, par Forchammer, comme renfermant un sesquichlorure; en 1865, par Nicklès (1) et depuis par M. Fisher (2), comme contenant un bichlorure de manganèse. Cette liqueur n'est complétement décolorée que par l'ébullition. Si on l'étend avec une grande quantité d'eau, elle se trouble et dépose un peroxyde de manganèse hydraté (Forchammer), démontré identique avec le bioxyde, quelle qu'ait été la composition originelle du suroxyde dissous dans l'acide chlorhydrique, d'après M. Fisher.

J'ai repris l'étude de ces réactions, au double point de vue thermique et chimique; les faits que j'ai observés prouvent qu'elles sont accompagnées de phénomènes d'équilibre, dans lesquels les proportions relatives d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlore jouent un rôle essentiel. Ils montrent que la formation du composé brun soluble n'exige pas seulement la présence du chlore et du manganèse, mais aussi d'un notable excès d'acide chlorhydrique : ce serait un chlorhydrate perchloruré de manganèse.

— Sur les chaleurs de combustion; par M. Berthelot. — « M. Thomsen vient de publier, dans les *Berichte* de la Société chimique de Berlin, les résultats de ses expériences sur la chaleur de combustion des gaz carbonés et des composés cyaniques. Ces publications, postérieures, les unes de plusieurs mois, les autres de plusieurs semaines, à celles que j'ai faites dans les *Comptes rendus*, confirment de la façon la plus remarquable la plupart des nombres que j'ai obtenus. Par exemple, j'avais trouvé pour la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone $C^2O^2$, + 68.30 : M. Thomsen, rectifiant le nombre 66.8 qu'il avait publié il y a quelques années, donne maintenant + 68.37. Pour le gaz des marais, j'ai trouvé + 213.5 : M. Thomsen donne un chiffre identique. Pour le cyanogène, j'ai trouvé + 262.5 : M. Thomsen, + 261.3. Pour le gaz cyanhydrique, j'ai trouvé + 159.3 : M. Thomsen, + 159.5

Les derniers chiffres s'écartent à peine, comme je l'ai montré, de ceux que l'on déduit de mes anciennes expériences sur la transformation de l'acide cyanhydrique par voie humide, en les calculant avec la vraie chaleur de formation de l'ammoniaque. Ils établissent que la chaleur de formation du gaz cyanhydrique par le cyanogène et l'hydrogène gazeux est positive (+ 7.8) : ce qui est conforme de tout point aux vues qui m'ont conduit l'année dernière à réaliser cette synthèse.

Quoi qu'il en soit, la concordance des résultats numériques obtenus de part et d'autre pour les oxxdes de l'azote et les composés cyaniques est des plus précieuses pour les savants qui s'occupent de thermochimie; elle efface les dernières traces de l'erreur commise sur la chaleur de formation de l'ammoniaque, et, par suite, des corps que l'on y avait rattachés : erreur dont les conséquences ont pesé pendant bien des années sur la science.

— Synthèse de l'hexaméthylbenzine et de l'acide mellique; par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts.

— Étude sur la marche de l'homme; par M. Marey.

— Rapport sur le projet contenu dans les documents déposés par M. de Lesseps, pour l'ouverture d'un canal interocéanique à Panama (seconde partie); par M. de la Gournerie. Nous ne publierons de ces longs rapports que les chiffres suivants qui ont été fournis aux rapporteurs et qu'ils n'ont pas à discuter, n'étant pas de leur compétence.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. V, p. 162. Nicklès pensait avoir obtenu ce bichlorure à l'état de combinaison éthérée, en traitant le bioxyde de manganèse par le gaz chlorhydrique, en présence de l'éther. Mais, chose singulière, il semble ressortir du langage de l'auteur que la préparation ne réussit pas avec le chlore et le chlorure manganeux.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. XXXIII; *Transactions*, p. 409, 1878.

« MM. Couvreux fils et Gaston Blanchet, les ingénieurs choisis par M. de Lesseps et qui ont fait leurs preuves au canal de Suez, évaluent à 15000 chevaux la puissance qui sera nécessaire pour l'ensemble des travaux et les transports sur le Chagres. Cette puissance sera produite principalement par la vapeur, mais on se propose d'utiliser divers cours d'eau. La chute que l'on obtiendra au barrage de Gamboa doit être employée à comprimer l'air pour faire mouvoir les perforateurs.

Le nombre des ouvriers est évalué à 9000. Toute grande entreprise bien dirigée amène des perfectionnements dans les procédés d'exécution. Nous avons la confiance qu'une œuvre aussi considérable que le canal de Panama laissera une trace durable dans la science de la construction.

La Commission technique a pensé que les travaux exigeraient huit années et que la dépense s'élèverait à 843 millions (et quelques centimes), somme qui se décompose comme il suit :

| | | |
|---|---|---|
| Déblais de toute nature faits à sec........ | 523 | millions. |
| Dragages et excavations sous l'eau........ | 47 | — |
| Barrage de Gamboa.................... | 100 | — |
| Rigoles............................ | 75 | — |
| Écluse de Panama..................... | 12 | — |
| Jetée dans la baie de Limon.............. | 10 | — |
| Dépenses imprévues.................... | 76 | — |
| | 843 | millions. |

C'est dans les dépenses imprévues qu'il est utile de placer les centimes que nous relatons plus haut.

— Sur le phylloxera gallicole et le phylloxera vastatrix. Note de M. Laliman. — « En 1869, j'écrivais à M. le Ministre de l'agriculture de se défier, et de ne pas faire venir la plupart des cépages exotiques dont on a inondé la France. Si l'on m'avait cru, on aurait évité bien des dépenses et bien des déboires, car il n'y a que six ou sept variétés, que j'ai signalées en 1869 au Congrès de Beaune, qui résistent toujours depuis quinze ans au phylloxera, et plus de cent cinquante variétés américaines ont été tuées chez moi par le phylloxera.

Il serait inopportun de parler ici en détail des vignes américaines, mais je ne voudrais pas laisser passer cette circonstance sans prier l'Académie de faire étudier, au point de vue chimique, l'huile dont je dépose ici un échantillon, qui provient de *pépins de vignes américaines*, et qui jouit de l'avantage de ne se congeler qu'à 16 degrés au-dessous de zéro, tandis que les autres huiles gèlent à 2 degrés au-dessous de zéro.

— M. A. P. Zazareff adresse une Note relative à une pile électrique *à pression*. Dans cette pile, la production de l'électricité est due au passage d'une solution de glycérine, sous l'action d'une pression plus ou moins grande, au travers d'un mélange de coke et d'anthracite.

— M. le Directeur de l'École des ponts et chaussées transmet à l'Académie, pour être replacé dans ses archives, le manuscrit d'un Mémoire de *Sophie Germain* sur les surfaces électriques.

Ce Mémoire avait été classé d'abord parmi les manuscrits légués aux Archives de l'École des ponts et chaussées par le baron de Prony ; mais il est manifeste que M. de Prony ne l'avait entre les mains qu'à titre de membre de la Commission chargée de l'examiner.

*Ab uno disce omnes*. D'où il faut conclure que le pillage des fameuses archives n'est que l'œuvre de ses propres membres.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure de M. E. Gilbert, portant pour titre : « Philtres, charmes, poisons. Antiquité, moyen âge, renaissance, temps modernes. »

— Sur la théorie des sinus des ordres supérieurs. Note de M. J. Farkas, communiquée par M. Yvon Villarceau.

— Recherches sur l'effluve électrique. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis.

— Recherches sur les piles. Note de M. A. d'Arsonval.

— Sur les propriétés optiques des mélanges de sels isomorphes. Note de M. H. Dufet, présentée par M. Daubrée.

— Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions. Note de M. Ch. Soret.

— Sur l'élévation du point zéro dans les thermomètres à mercure. Note de M. J.-M. Crafts, présentée par M. Friedel.

— Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. Note de MM. Jacques et Pierre Curie, présentée par M. Friedel.

— Sur les bases pyridiques. Note de M. Oechsner de Coninck, présentée par M. Wurtz. — « La distillation de la cinchonine (1 partie) avec la potasse caustique (3 parties) fournit des huiles basiques, d'où l'industrie extrait la quinoléine. Dans la même réaction prennent naissance un certain nombre de bases pyridiques, que l'on peut séparer au moyen de la distillation fractionnée, et qui sont isomériques avec les bases du goudron de houille ou de l'huile de Dippel. On a obtenu ainsi une lutidine, une collidine et une parvoline nouvelles. Ces bases sont difficiles à purifier; même après plusieurs rectifications, elles restent mélangées avec une substance étrangère très-adhérente, dont on ne peut les débarrasser qu'au moyen d'un traitement spécial. »

— Recherches sur les chaleurs de combustion de quelques corps de la série grasse. Note de M. W. Louguinine, présentée par M. Berthelot.

— Formation de races nouvelles. Recherches d'ostéologie comparée sur une race de bœufs domestiques observée en Sénégambie. Note de M. A.-T. de Rochebrune, présentée par M. Quatrefages.

— Sur l'action des poisons chez les céphalopodes. Note de M. E. Yung, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— M. H. Pellet adresse une Note sur le dosage du sucre cristallisable, en présence du glucose et de la dextrine.

« Le principe de ce procédé est le suivant. L'acide acétique, en quantité suffisante, peut toujours, après un certain temps, transformer complétement le sucre cristallisable en sucre interverti, sans attaquer la dextrine ni les autres produits pouvant donner du glucose sous l'action des acides minéraux étudiés... »

— Sur l'orage à grêle qui a éclaté à Paris, le 30 juillet 1880. Note de M. E. Ferrière.

— Identité de la septicémie expérimentale aiguë et du choléra des poules. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley.

« Lorsqu'on étudie le *choléra des poules* et la *septicémie aiguë*, on est vite frappé de l'analogie qui existe entre les deux maladies : deux animaux de même espèce, inoculés avec le sang de l'une et l'autre maladie, et de la même manière, présentent des symptômes identiques, meurent dans un même temps et montrent des lésions exactement semblables; le parasite est le même.

Pour bien établir ce rapprochement, j'ai institué des séries d'expériences parallèles : avec le sang d'animaux morts du choléra, et avec des matières animales plus ou moins putréfiées.

Depuis les expériences de MM. Coze et Feltz en 1866, Davaine, Vulpian, Bouley, etc., en 1872 et 1873, les discussions que soulèvent les faits de septicémie à l'Académie de Médecine et les travaux des savants allemands, il est démontré que certaines matières animales en voie de putréfaction, injectées ou inoculées sous la peau du lapin et de quelques autres animaux, amènent après quelques inoculations la production d'une maladie très-rapidement mortelle, inoculable avec des dilutions presque infinitésimales, et qui se reproduit indéfiniment sous cet état.

La présence d'un parasite dans la septicémie qui présente ce caractère a été soutenue, puis niée; on a parlé de bactéries, de vibrions de différentes formes, de produits de

putréfaction. Je puis dire, après plusieurs séries d'expériences comprenant plus de deux cent cinquante cas, que, dans la maladie à forme rapide qui tue le lapin en dix à vingt heures et qui s'inocule si facilement aux oiseaux, existe un microbe de forme et de propriétés déterminées, dont l'action est toujours identique, qui est celui que M. Pasteur a si parfaitement étudié et dont j'ai déjà démontré l'existence dans la maladie qu'on désigne sous le nom de *choléra des poules*.

Le choléra des poules n'est donc autre chose que la septicémie aiguë, contractée spontanément par ces oiseaux dans les lieux qu'ils habitent, et il est nécessaire, pour que le choléra existe, qu'il y ait à leur portée des matières en putréfaction.

Je suis autorisé à affirmer l'existence de ces matières putréfiées et leur introduction par le tube digestif. J'ai reproduit exactement les lésions du choléra et de la septicémie par l'ingestion de sang ou de matières provenant de septicémiques, et j'ai pu les comparer à ces maladies à l'état spontané. Dans l'un et l'autre cas, tous les ganglions lymphatiques de la tête et du cou sont tuméfiés, durs, marqués de taches sanguines, et l'examen microscopique décèle entre leurs éléments, et surtout dans les follicules, le parasite en quantité prodigieuse, en même temps que des hémorrhagies abondantes siégeant surtout à la périphérie du ganglion. Les deux chaînes ganglionnaires cervicales des oiseaux morts du choléra spontané sont surtout remarquables par le volume, la coloration et les ecchymoses de ces organes; de même chez le lapin pour les ganglions sous-maxillaires et préscapulaire.

Je rappellerai que, le 8 juillet 1878, j'avais l'honneur de communiquer à l'Académie une Note sur une maladie causée par un *vibrion aérobie* que je rapprochais de faits de MM. Leplat et Jaillard et de l'affection que M. Davaine a appelée *maladie de la vache*, mais que je reconnais avec lui être de la septicémie. Le sang qui avait servi à la première inoculation provenait d'un cheval mort avec tous les symptômes du charbon, mais je reconnus aussitôt qu'il ne pouvait être question de cette maladie, car les bactéridies faisaient défaut absolument. Le cheval était mort de septicémie.

A la même époque, un cheval mourait de la *typhose* à l'Ecole de Toulouse. Une goutte de son sang tuait un lapin en douze heures, avec les mêmes lésions que le précédent.

Dans une troisième série, la matière infectueuse provenait du foie putréfié dans la cavité abdominale d'un cheval mort vingt heures après un grand traumatisme. La première inoculation tua un lapin en neuf heures. Le sang du lapin fit mourir des pigeons dans le même espace de temps, et je constatai nettement ici les caractères du choléra, car à cette époque (29 septembre 1879) je les avais étudiés très-exactement.

D'autres cas encore se sont présentés. Un vétérinaire des environs de Toulouse m'envoie du sang de moutons morts du charbon. Ce sang a subi un commencement de putréfaction ; inoculé au lapin, il le tue, et l'on trouve dans le sang un mélange de bactéridies et de granulations. A la deuxième ou à la troisième inoculation, les bactéridies disparaissent : le microbe, plus actif et plus rapide dans son action que le parasite du charbon, persiste seul et tue les poules avec toutes les lésions du choléra.

Je conserve des premières et deuxièmes cultures du sang des animaux où les deux parasites sont mélangés. En les inoculant aux moutons, aux chiens ou aux cobayes, ces animaux meurent constamment du charbon, et le nombre des bactéridies reste considérable dans le sang; mais, si l'on inocule des lapins, le microbe de la septicémie a bientôt éliminé la bactéridie.

Dans toutes les séries d'expériences, un certain nombre d'animaux, lapins ou poules, sont morts sans avoir été inoculés ; ils présentaient des lésions semblables à celles de la mort par ingestion, ou, si l'on veut, de l'inoculation à la bouche.

Les phénomènes que l'on provoque par l'inoculation aux animaux qui résistent sont aussi exactement identiques avec l'un et l'autre sang. Je rappelais plus haut le cas du cobaye. Injecté sous la peau du cheval, de l'âne, du chien, du mouton, le sang septicémique ou celui du choléra provoque la formation d'une tumeur œdémateuse qui se résout en un abcès et qui est accompagnée de phénomènes généraux très graves, sans que cependant le sang possède de propriétés contagieuses. Cette faculté est réservée à la séro-

sité de l'œdème, et plus tard au pus de l'abcès, qui la conserve même après le retour des animaux à l'état normal.

On observe aussi que, si l'on fait sur le même animal refractaire des injections successives sous-cutanées, la fièvre et les phénomènes locaux s'amendent de plus en plus à chaque inoculation, et bientôt elles ne donnent plus qu'une simple papule ou se comportent comme des piqûres ordinaires. »

M. Toussaint, en adressant la Note qui précède, demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 12 juillet 1880.

Ce pli, ouvert en séance par M, le Secrétaire perpétuel, contient la Note suivante :

Procédé pour la vaccination du mouton et du jeune chien.

« J'ai tout d'abord employé la filtration du sang charbonneux provenant du chien, du mouton ou du lapin. Pour cela, je recueillais le meilleur sang d'un animal inoculé au moment où il allait mourir ou immédiatement après la mort. Ce sang était ensuite défibriné par le battage, passé sur un linge et filtré sur dix ou douze feuilles de papier. C'est avec ce procédé qu'ont été vaccinés trois chiens de trois mois et la première brebis. Mais c'est un moyen dangereux et nullement pratique, car souvent les filtres laissent passer des bactéridies que le microscope reconnaît difficilement, parce qu'elles sont très rares, et l'on tue les animaux que l'on voulait préserver.

En face de ces accidents, et ne pouvant me procurer de filtre donnant la matière filtrée en quantité suffisante, j'ai eu recours à la chaleur pour tuer les bactéridies et j'ai porté le sang défibriné à 55° pendant dix minutes. Le résultat a été complet. Cinq moutons, inoculés avec 3 centimètres cubes de ce sang, ont été inoculés depuis avec du sang charbonneux très actif et ne s'en sont nullement ressentis.

Mais cependant il est nécessaire, pour assurer l'innocuité complète, de faire plusieurs inoculations. Ainsi, après la première inoculation préventive, j'ai inséré, sous la peau des oreilles de deux moutons, du sang charbonneux de lapin et des spores de culture. L'un d'eux mourut avec une immense quantité de bactéridies dans le sang. J'inoculai alors de nouveau les quatre moutons restants avec le sang même du mouton mort, après l'avoir porté à 55°, et, depuis cette époque, chaque mouton a été inoculé deux fois avec du sang charbonneux sans en ressentir le moindre mal.

Non-seulement les animaux sont réfractaires au charbon, mais les inoculations les plus chargées de bactéridies ne produisent *aucun effet inflammatoire*; les plaies se cicatrisent comme des plaies simples, ce qui me porte à penser que l'obstacle au développement du charbon n'est pas seulement dans les ganglions, mais aussi dans le sang ou la lymphe, dans les liquides de l'économie, qui sont devenus impropres à nourrir le paraside.

Les moyens pratiques qui pourront servir à inoculer tous les animaux d'un troupeau vont être recherchés immédiatement. J'espère que les difficultés seront faciles à surmonter et que, d'ici à peu de temps, je pourrai rendre publique la méthode renfermée dans cette Note. »

**Séance du 9 août.** — Compte-rendu sommaire d'une exploration zoologique faite dans le golfe de Gascogne, à bord du navire de l'État *le Travailleur;* par M. Alph. Milne-Edwards.

— Expériences tendant à démontrer que les poules vaccinées pour le choléra sont réfractaires au charbon. Lettre de M. Pasteur à M. Dumas :

« Arbois, ce 6 août 1880.

Vous connaissez l'explication que j'ai proposée de la non-récidive de la maladie du choléra des poules. J'ai envisagé l'organisme comme un milieu de culture qui, par une première atteinte du mal, perdrait, sous l'influence de la culture du parasite, des principes que la vie n'y ramènerait pas ou n'y ramènerait qu'après un certain temps. Bonne ou mauvaise, cette explication satisfait l'esprit présentement, parce qu'elle rend compte des

premiers faits acquis. Tant qu'on lui trouvera cette vertu, il sera sage de chercher des vérifications expérimentales aux déductions qu'elle suggère.

Dans ma première Note du mois de février dernier, je disais que cette explication devait paraître d'autant plus admissible que si, après quelques jours d'ensemencement du microbe du choléra dans un de ses milieux de culture, on vient à filtrer ce milieu et qu'on le réensemence par ce même microbe, la nouvelle semence se montre absolument stérile, quoique, ajoutais-je, cette stérilité ne soit pas propre à tous les organismes microscopiques, notamment à la bactéridie charbonneuse. Ce dernier fait me portait à conclure qu'on devrait pouvoir donner le charbon à des poules vaccinées pour le choléra des poules.

De nombreuses expériences m'ont démontré que ces cultures de la bactéridie dans un milieu épuisé par le microbe du choléra, quoique réelles, sont retardées, peu abondantes, fort pénibles.

Contrairement aux prévisions que je viens de rappeler, il se pourrait donc que les poules vaccinées pour le choléra fussent réfractaires au charbon. *Ce serait l'immunité charbonneuse créée sur un animal au moyen d'une maladie parasitaire de tout autre nature.* Tel est précisément le résultat inattendu que j'ai obtenu dans quelques expériences, encore trop peu nombreuses pour que je puisse donner le fait comme établi sûrement, mais assez intéressantes pour mériter d'être communiquées à l'Académie.

Si ce résultat se confirme, et principalement s'il se généralise pour d'autres maladies virulentes, on pourra en espérer les conséquences thérapeutiques les plus importantes, en ce qui concerne même la pathologie des maladies virulentes propres à l'espèce humaine. »

— M. L. Pagel donne lecture d'une Note portant pour titre : *Ouvrages sur l'Astronomie nautique.*

— M. Ch. Pigeon donne lecture d'une Note portant pour titre : *Rôle de l'électricité dans l'organisme animal.*

— Résultats des observations de taches et facules solaires, pendant les deux premiers trimestres de 1880; par le P. Tacchini.

— Sur un perfectionnement apporté à la pile de Bunsen par M. Azapis. Note de M. Ducretet.

« Ce perfectionnement consiste essentiellement dans le remplacement de l'eau acidulée où baigne le zinc par une solution d'environ 15 pour 100 de cyanure de potassium, de potasse caustique, de sel marin ou de sel ammoniac ordinaire. Quant au liquide du vase poreux qui reçoit la lame de charbon, il est le même que dans la pile Bunsen : c'est de l'acide azotique ordinaire.

L'intensité du courant n'est pas inférieure à celle de la pile Bunsen; *les zincs n'ont pas besoin d'être amalgamés*, l'usure du zinc est moins considérable, la constance du courant est remarquable. Elle est d'une durée plus grande.

Depuis quatre jours, nous avons une pile de 25 éléments : elle est *restée montée sans interruption;* tous les soirs elle est utilisée pour faire de la lumière électrique. Le sel employé est le sel ammoniac ordinaire. Cette pile donne très-peu d'odeur. »

— Expériences sur la décharge dans les gaz raréfiés. Note de M. A. Righi.

— Sur quelques propriétés des flammes. Note de M. Neyreneuf.

— Indices de réfraction des dissolutions aqueuses d'acide acétique et d'hyposulfite de soude. Note de M. Damien.

— Sur les spectres de l'ytterbium et de l'erbium. Note de M. Rob Thalén, présentée par M. Cornu.

— Sur le thulium. Note de M. P.-T. Clève, présentée par M. Ad. Wurtz.

— Recherches sur les chaleurs de combustion de quelques corps de la série grasse; par M. W. Louguinine, présentée par M. Berthelot.

— Réaction secondaire entre l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de soude. Note de

M. F. Bellamy. — « Lorsque l'on fait bouillir une solution de sulfite bisodique $SO^3 Na^2$ avec du soufre soluble pour obtenir de l'hyposulfite de soude, on ne constate rien de particulier pendant l'ébullition; la liqueur filtrée, abandonnée à elle-même, laisse bientôt déposer des cristaux d'hyposulfite et reste limpide jusqu'à la fin.

Avec le soufre insoluble, on perçoit, pendant l'ébullition, une odeur d'hydrogène sulfuré ; quelquefois même, la liqueur devient opaline ; puis, lorsque, après filtration, la liqueur est mise à cristalliser, elle continue d'exhaler l'odeur d'hydrogène sulfuré ; elle se trouble de plus en plus, devient laiteuse et laisse déposer, en même temps que des cristaux d'hyposulfite, une notable quantité de soufre blanc.

Le soufre soluble et le soufre insoluble avec lesquels j'ai opéré ont été obtenus avec la fleur de soufre épuisée par du sulfure de carbone.

En bouillant avec du sulfite sodique, le soufre insoluble s'y dissout en plus grande proportion que le soufre soluble. Il est difficile d'attribuer ce résultat à une ténuité plus grande de la fleur de soufre. En effet, ayant pulvérisé avec soin des cristaux de soufre, j'ai obtenu une poudre dont les particules sont au moins aussi ténues que les vésicules insolubles de la fleur de soufre. C'est ce que j'ai reconnu en comparant l'une et l'autre au microscope. »

— Sur l'acide obtenu par M. Boutroux, dans la fermentation du glucose; par M. Maumené. Sous le nom d'acide héxinique, M. Maumené a décrit, dans son *Traité du sucre*, le même acide qu'a obtenu M. Boutroux. — Il a signalé cet acide comme le premier produit d'oxydation du sucre.

— Sur la propylnévrine. Note de M. H. G. Morley, présentée par M. Wurtz. — « J'ai préparé ce corps en faisant réagir la triméthylamine sur la chlorhydrine propylénique. Cette chlorhydrine a été obtenue avec le propylglycol ordinaire, soit par la méthode de M. Carius, à l'aide du chlorure de soufre, soit par l'action du gaz chlorhydrique sur le même glycol, maintenu pendant quelques jours à 100 degrés. Cette dernière méthode, bien que laborieuse, semble néanmoins la plus productive. J'ai obtenu 100 grammes de chlorhydrine propylénique bouillant de 126 degrés à 127 degrés, en employant 217 grammes de propylglycol. Ce dernier a été préparé d'après la méthode Belohoubek (*Berichte Chem. Gesellsch.*, t. XII). 4500 grammes de glycérine ont donné 320 grammes de propylglycol bouillant entre 184 degrés et 188 degrés.

— Complément de l'évolution biologique des pucerons des galles du peuplier. Note de M. J. Lichtenstein.

— Influence de la lumière sur la transpiration des plantes. Note de M. H. Comes.

— Sur la source du travail musculaire et sur les prétendues combustions respiratoires, par M. A. Sanson.

— Sur l'emploi de l'azotite d'éthyle pour assainir les locaux contaminés, par M. Peyrusson. — « En résumé, l'azotite d'éthyle, ou éther azoteux, possède, à l'état de vapeur, toutes les propriétés physiques et chimiques nécessaires pour attaquer les produits morbides qui peuvent se trouver dans l'air. Son action est analogue à celle de l'ozone comme comburant; mais il est beaucoup plus actif dans ses effets. . . . . . . . . . . .

Il ne présente pas plus d'inconvénients que l'ozone comme odeur ni comme action irritante sur les tissus; tandis que l'ozone est impossible à produire d'une façon pratique, il suffit, pour employer cet éther, d'en vider, matin et soir, quelques grammes dans un flacon qu'on laisse débouché dans l'appartement dont on veut purifier l'air.

C'est maintenant à la pratique médicale qu'il appartient de décider si ce corps aura, dans tous les cas, les heureux effets qu'on est en droit d'en attendre. »

— Sur les affinités du genre *Polygordius* avec les annélides de la famille des *Opheliidæ*, par M. A. Giard.

— Découverte de mammifères nouveaux dans les dépôts de phosphate de chaux du Quercy (éocène supérieur). Note de M. H. Filhol, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur la structure et les fonctions du suspenseur embryonnaire chez quelques légumineuses, par M. L. Guignard.

— Du pilosisme déformant dans quelques végétaux, par M. Ed. Heckel.

— M. R. Arnoux adresse une Note sur un nouvel instrument de pointage pour les canons.

— Sur un nouveau procédé pour produire le nickel malléable et à divers degrés de dureté. Note de M. J. Garnier, présentée par M. Daubrée. — « Le nickel pur, après une fusion et une coulée, renferme généralement une quantité plus ou moins grande d'oxygène en dissolution, et le métal est cassant. Pour empêcher cette action nuisible de l'oxygène, il faut incorporer au bain de nickel fondu une substance qui soit non-seulement très-avide d'oxygène, mais qui ait, en outre, une très-grande affinité pour le nickel lui-même, afin qu'elle se divise bien dans la masse du bain; enfin, cette substance elle-même ne doit point rendre le nickel cassant. Ce qui démontre l'action nuisible de l'oxygène, c'est que du nickel affiné au sein d'une atmosphère réductrice est extrêmement malléable : tel est celui qui se dépose accidentellement sur le nez des tuyères de nos fourneaux, au milieu du combustible. Ce même nickel, refondu ou simplement porté au rouge au contact de l'air, peut se pulvériser ensuite sous le marteau. Persuadé de ce fait, dès 1876 j'avais proposé d'additionner au nickel du manganèse métallique, comme on le fait dans la fabrication de l'acier. J'avais choisi le manganèse comme adjuvant à cause de son prix assez bas à l'état de ferromanganèse; mais il allait sans dire que la plupart des autres métaux facilement oxydables devaient convenir.

Le manganèse améliore, en effet, le nickel; mais, comme tous les métaux avides d'oxygène, il disparaît dans les refontes, et le nickel redevient cassant. En un mot, les métaux oxydables, additionnés au nickel, ne répondent pas aux exigences de la pratique, comme le fait le *phosphore*, qui est le corps que j'emploie.

Outre l'avantage de ne point disparaître par les refontes, au moins d'une manière sensible, et quand il est aux faibles doses nécessaires, le phosphore, à poids égal, enlève une quantité d'oxygène beaucoup plus grande que ne peut le faire aucun métal utilisable pour le même but : ainsi, tandis que 1 unité de phosphore enlève 1.25 d'oxygène en passant à l'état d'acide phosphorique et 1.50 d'oxygène en passant à l'état de phosphate simple, 1 unité de manganèse n'enlèvera que 0.30 d'oxygène en passant à l'état de protoxyde de manganèse; 1 unité de zinc enlèvera 0.25 d'oxygène; 1 unité de magnésium, 0.66 d'oxygène, etc.

D'autre part, le phosphore agit sur le métal de façon à lui donner les diverses manières d'être dont les arts peuvent avoir besoin, et son effet est comparable à celui du carbone sur les fers. Ainsi, jusqu'à 3 millièmes de phosphore, le nickel est doux et très-malléable; au-dessus de cette dose, sa dureté s'accroît aux dépens de la malléabilité.

Un des moyens que j'emploie pour incorporer le phosphore au nickel consiste à additionner au bain de nickel, dans la proportion convenable, un phosphure de nickel qui contient environ 6 pour 100 de phosphore. Je l'obtiens en fondant un mélange de phosphate de chaux, de silice, de charbon et de nickel. Ce phosphure riche est blanc, dur et cassant.

J'ai laminé aisément à chaud et à froid du nickel à 0.0025 de phosphore, obtenant sans difficulté des feuilles de 0.00005 d'épaisseur, c'est-à-dire aussi minces qu'il est possible de faire sans laminer *en paquets*, et tout indique que l'on peut arriver beaucoup plus bas. J'ai observé qu'à la première passe du laminoir tous les défauts qui peuvent exister dans le lingot se montrent, mais qu'ils n'augmentent presque plus dans la suite du travail, à l'inverse de ce qui a lieu pour les maillechorts; il y a donc une grande importance à obtenir un lingot très-sain.

Le nickel au phosphore, allié au cuivre, au zinc et au fer, m'a donné des résultats bien supérieurs à ceux qu'on obtient avec le même nickel non phosphoré; les lingots étaient plus sains, ce qui s'explique, car le phosphore, en s'oxydant dans la masse du nickel, ne donne point de produits gazeux, mais bien des produits solides. Grâce au phosphore, j'ai donc pu allier le nickel et le fer en toutes proportions et obtenir toujours des produits doux et malléables. Je m'explique maintenant pourquoi d'illustres chimistes ont dit, contradictoirement, les uns que les alliages de nickel et de fer étaient cassants, les autres qu'ils étaient malléables : ces derniers avaient allié au nickel du fer phosphoreux. »

LOIS GOUVERNANT

LA

# DÉCOMPOSITION DES SOLUTIONS ÉQUIVALENTES DES IODURES

## SOUS L'INFLUENCE DE L'ACTINISME

Par Albert R. Leeds. D. Ph.

Dans un Mémoire publié dans le *Philosophical Magazine* de juin 1879, j'ai passé brièvement en revue la controverse relative à la décomposition de l'iodure de potassium, en solution très-étendue, par l'acide sulfurique. J'ai fait remarquer, en même temps, que les opinions contraires soutenues à ce sujet par les expérimentateurs, trouvent leur explication dans ce fait que ceux-ci n'ont pas tenu compte du rôle essentiel que l'air ou l'oxygène jouent dans la réaction.

Ceci a été mis en évidence par Baumert (1), dont les expériences ont démontré que Andrews (2) a lui-même commis une erreur dans sa fameuse recherche, par laquelle il avait entrepris de prouver l'inexactitude de l'hypothèse de Baumert, que l'ozone électrolytique est un tritoxyde d'hydrogène (3).

En effet, Baumert a fait voir que, lorsqu'un courant d'ozone a été privé de la totalité de son oxygène, par le passage à travers une solution *neutre* d'iodure de potassium, il peut encore, dans une solution *acide*, d'un rang plus avancé de la série, mettre en liberté une quantité d'iode beaucoup plus grande (de quatre à dix fois dans les expériences exécutées) que l'ozone n'en a séparée dans la première solution. Ainsi donc se trouve établi ce fait curieux que, tandis que la principale conclusion d'Andrews est vraie, tous les résultats par lesquels il y est parvenu sont affectés d'une erreur constante et sont en excès par rapport à leur valeur véritable.

Le triomphe de l'opinion d'Andrews (1856) relativement à la nature non-hydrogénée de l'ozone est cause, sans doute, que l'on a généralement perdu aussi de vue la partie du travail de Baumert, qui est demeurée parfaitement exacte ; et c'est ce qui explique comment la méthode défectueuse de doser l'ozone au moyen d'une solution acidifiée d'iodure de potassium a pu se conserver jusqu'à ce jour.

Dix années après que Baumert avait fait connaître les faits ci-dessus mentionnés, ils furent découverts pour la seconde fois par Payen (4), qui en étendit l'application à l'action des acides nitrique, acétique, oxalique et autres sur l'iodure de potassium, avec ou sans contact de l'air.

Dans des écrits antérieurs, dont j'ai donné un résumé dans le *Philosophical Magazine* (loc. cit.), j'ai montré que la présence de l'oxygène n'a pas simplement pour effet de faciliter la réaction, mais qu'elle est indispensable pour que la réaction ait lieu dans tous les cas et dans toutes les conditions de l'expérience, en vase clos ou ouvert, à chaud ou à froid, dans l'obscurité ou à la lumière.

La seule exception à cette règle, c'est le cas d'un acide tel que l'acide nitrique qui, sous l'influence de la lumière, se décompose spontanément (l'action de la chaleur seule en l'absence de lumière et d'oxygène est actuellement à l'étude), et fournit ainsi lui-même l'oxygène nécessaire. Les expériences pour fixer les rapports quantitatifs de la décomposition ont été faites avec plusieurs iodures différents mis en présence des divers acides,

(1) *Pogg. Ann.*, XCIX, p. 88.
(2) R. *Soc. Proc.*, t. VII, p. 475 ; *Pogg. Ann.*, t. XCVIII, p. 435.
(3) *Phil. Mag.*, t. VI, p. 51 ; *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, p. 38.
(4) *Comptes-rendus*, t. LXII, p. 254. *Proced. Am. Chem. Soc.*, 1878, t. II, n° 4. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1879, t. I, p. 18. *Ibid.*, p. 65.

et exposés à la lumière électrique, à celle du magnésium et aux rayons solaires. Mais les solutions, de composition connue, sur lesquelles on opérait, n'étaient pas d'une force chimiquement équivalente.

Afin de réparer ce défaut, une nouvelle série d'expériences a été instituée immédiatement après la publication des précédentes ; et c'est pour faire connaître certaines lois remarquables déduites de ces nouvelles expériences que nous avons écrit ce Mémoire.

Les solutions étaient d'une force telle, que 1 centimètre cube de chacun des acides employés était chimiquement équivalent à 12$^{cc}$.6 d'une solution normale de soude caustique; les iodures étaient exactement équivalents à la solution d'iodure de potassium à 20 pour 100. 1 centimètre cube d'iodure et 1 centimètre cube d'acide ont été pris pour chaque opération, et ce volume a été étendu à 100 centimètres cubes par l'addition d'eau distillée. Les épreuves étaient renfermées dans des « tubes de comparaison » en verre mince et parfaitement incolore, de calibre et de dimensions uniformes, et fixés sur des supports de façon que chaque tube eût une direction perpendiculaire à celle des rayons incidents, et qu'il fût à 15$^{em}$ pouces du foyer lumineux, dans le cas de la lumière électrique ou de magnésium.

Une première série d'expériences a été faite dans le but de rechercher si une addition d'amidon, comme indicateur, facilite la décomposition par la lumière, comme on l'avait cru dans l'origine, ou bien si, comme on a eu des raisons de le penser plus tard, il retarde au contraire la réaction.

Pour ces expériences, comme pour les suivantes, les quantités d'iode mises en liberté sont données en milligrammes.

**Effets de l'amidon sur le degré de décomposition. — 18 mars 1879.**

| Soleil brillant. | 1$^h$.30$^m$ — 2.30 après midi. | 2.30 — 3.30. | 3.30 — 4.30. |
|---|---|---|---|
| Réactifs. | 5$^{cc}$ d'eau d'amidon. | 30$^{cc}$ d'amidon. | Pas d'amidon. |
| $H^2SO^4 + KI$...... | 0.48 | 0.51 | 1.65 |
| $HCl$.............. | 1.18 | 1.46 | 3.50 |
| $HAzO^3$............ | 3.10 | 2.57 | 3.50 |
| $H^2SO^4 + CdI^2$.... | 0.49 | 0.82 | 1.65 |
| $HCl$.............. | 1.90 | 1.11 | 3.55 |
| $HAzO^3$............ | 2.80 | 2.83 | 3.40 |
| $H^2SO^4 + LiI$..... | 0.34 | 0.40 | 0.30 |
| $HCl$.............. | 0.59 | 0.72 | 1.75 |
| $HAzO^3$............ | 2.70 | 3.86 | 2.75 |
| $H^2SO^4 + KI$...... | 0.48 | .... | .... |

| 19 mars. | 12$^h$.midi — 1$^h$ après midi. | Lumière solaire faible. |
|---|---|---|
| $H^2SO^4 + KI$.............. | 0.26 | 1.8 |
| $HCl$..................... | 0.40 | 2.4 |
| $H^2SO^4 + CdI^2$.......... | 0.22 | 1.6 |
| $HCl$..................... | 0.40 | 2.2 |
| $H^2SO^4 + LiI$............ | 0.20 | 1.2 |

Les expériences du 18 mars ayant été exécutées par un soleil rapproché de l'horizon, n'ont pas eu toute la rigueur qu'on aurait désirée. Aussi furent-elles reprises le lendemain, bien que dans les conditions défavorables d'un jour faible. Elles ont eu pour résultat de faire constater qu'il a été éliminé six fois plus d'iode en l'absence de l'amidon qu'en sa présence. Le précipité d'iodure d'amidon, en suspension dans la liqueur, interceptait les rayons lumineux, qui ne pouvaient agir qu'à la surface libre. En conséquence, l'emploi de l'amidon a été abandonné.

Dans les expériences suivantes, on a voulu rechercher dans quelle proportion la décomposition se trouve influencée, lorsque la quantité d'oxygène est plus grande que celle qui provient de l'air dissous ou en contact avec la surface de la solution. A cet effet, les

échantillons ont été préparés en double, et dans chaque paire de tubes qui les renfermaient et qui ont été reliés entre eux à la manière des flacons laveurs, on a dirigé un courant d'oxygène.

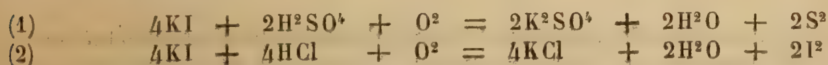
**Influence de l'augmentation de la quantité d'oxygène. — Lumière solaire faible. 19 mars 1879.**

| | Avec de l'oxygène. 11h du matin — 12. | Sans oxygène. |
|---|---|---|
| $H^2SO^4 + KI$ | 7.15 | 2.9 |
| $HCl$ | 10.60 | 4.3 |

Et aussi :

| | Avec de l'acide nitrique. 1h après midi — 2. | Temps neigeux. |
|---|---|---|
| $H^2SO^4 + KI$ | 5.25 | 1.5 |
| $HAzO^3$ | 6.75 | 2.5 |

L'absorption d'oxygène, lorsqu'on emploie les acides sulfurique et chlorhydrique, est exprimée par les égalités :



$$(1)\quad 4KI + 2H^2SO^4 + O^2 = 2K^2SO^4 + 2H^2O + 2S^2$$

$$(2)\quad 4KI + 4HCl + O^2 = 4KCl + 2H^2O + 2I^2$$

Et comme 100 centimètres cubes d'eau saturée d'air dans les conditions ordinaires de température et de pression n'auraient renfermé en dissolution qu'environ 1 milligramme d'oxygène, la quantité maximum d'iode isolé pendant ces expériences aurait été de 16 milligrammes, en supposant qu'il n'en eût plus été absorbé à la surface. Pour ce qui est de l'influence de ces conditions sur l'exactitude des valeurs obtenues avec des actinomètres iodo-acides, l'étude en est poursuivie en ce moment.

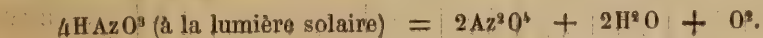
Dans le cas de l'acide nitrique, les réactions sont beaucoup plus compliquées ; car, des trois acides minéraux, l'acide nitrique est le seul qui se décompose spontanément par l'exposition à la lumière solaire en vases clos. Cela est vrai aussi bien lorsque ces acides sont concentrés que lorsqu'ils sont étendus de 500 fois leur volume d'eau. De plus, dans ce dernier cas, la présence de l'amidon n'a eu d'influence que dans l'acide nitrique, où il a presque doublé la quantité d'iodure décomposé.

On peut reconnaître le même effet dans le tableau ci-dessus du 18 mars, où l'on voit que, dans les opérations avec addition d'amidon, l'iode était séparé par l'acide nitrique en abondance notablement plus considérable que par les quantités équivalentes des autres acides.

Enfin, l'acide nitrique, en même temps qu'il se conforme à la loi générale de décomposition actinique, représentée par l'équation :

$$4KI + 4HAzO^3 + O^2 = 4KAzO^3 + 2H^2O + 2I^2,$$

est en outre sujet à cette dissociation particulière :



$$4HAzO^3 \text{ (à la lumière solaire)} = 2Az^2O^4 + 2H^2O + O^2.$$

En raison de ces faits, dès les premières périodes de notre recherche, l'emploi de l'acide nitrique dans un but actinométrique a été suspendu jusqu'au moment où l'on ait établi rigoureusement l'influence qu'exercent sur sa décomposition spéciale la température, l'actinisme, l'oxygène et les matières organiques, et reconnu la nature des réactions secondaires.

Pour étudier l'action des acides organiques, des expériences ont été exécutées comme

ci-dessus, avec des solutions dont 1 centimètre cube était équivalent à la même quantité d'acide minéral.

**Effets des acides organiques. — 20 mars.**

1h.10 avant midi — 1h.10 après-midi. Lumière solaire bonne.

| | | |
|---|---|---|
| Acide oxalique + iodure de potassium | = | 6.5 milligrammes I. |
| — + iodure de cadmium. | = | 6.0 — |
| — + iodure de lithium.. | = | 5.75 — |
| Acide tartrique + iodure de potassium | = | 0.10 — |
| — + iodure de cadmium. | = | 0.00 — |
| — + iodure de lithium.. | = | 0.00 — |

Gay-Lussac a constaté (1) que l'acide étendu n'est décomposé par la lumière qu'en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique concentré, et qu'alors il se forme de l'acide sulfureux.

Aucune altération non plus n'a été opérée par l'acide acétique pendant cet intervalle de trois heures.

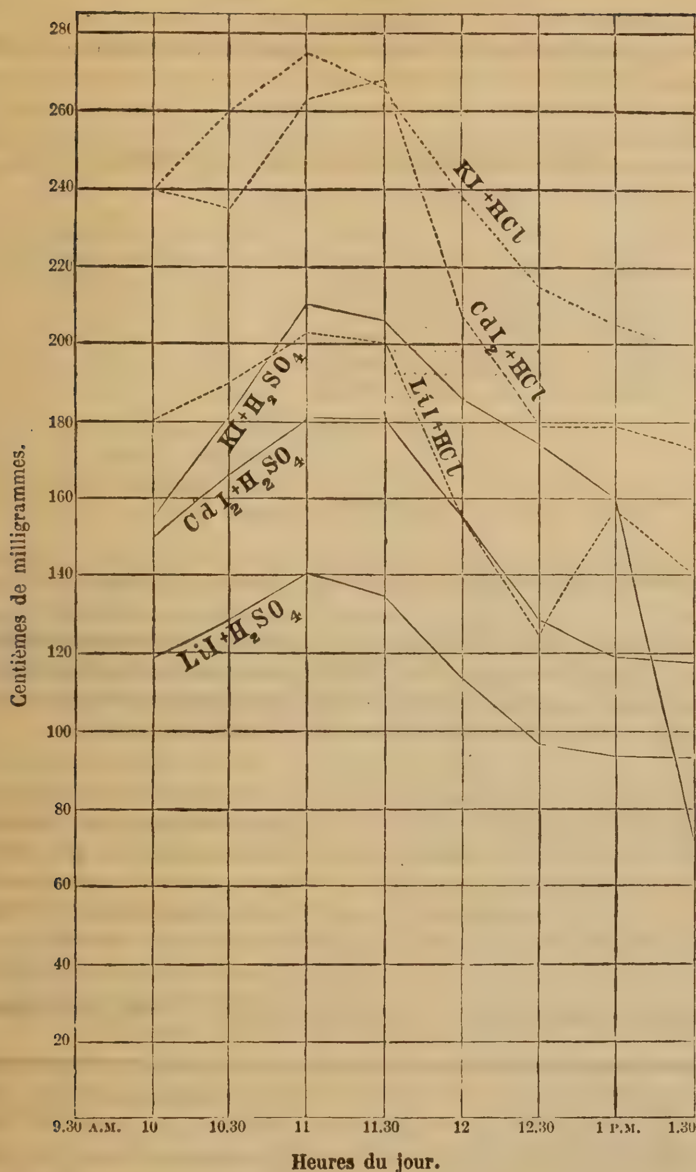
Pour déterminer avec plus de précision le degré de décomposition effectué par les acides organiques, comparés aux acides minéraux, il aurait été nécessaire de faire les évaluations simultanées ; mais cependant, même avec l'acide oxalique, qui est le plus énergique de tous, il est évident que la quantité de matière décomposée est relativement faible.

On a dressé une échelle actinométrique des rayons solaires au moyen des solutions équivalentes des différents iodures et acides. Cette opération a eu principalement pour but d'observer le degré de décomposition des différents acides en présence de la même base, ainsi que la destruction des iodures de différents radicaux basiques mis en contact avec un même acide. La lumière du soleil, qui était bonne pendant la première partie de la journée, s'est affaiblie vers midi, et bientôt après le ciel s'est couvert.

**Mesure actinométrique des rayons solaires. — 26 mars 1879.**

| | 9.30 - 10 av. midi. | 10 — 10.30 | 10.30 — 11 | 11 — 11.30 | 11.30 — 12 | 12 — 12.30 | 12.30 — 1 | 1 — 1.30 | Moyenne | Rapport. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H^2SO^4$ + KI.. | 1.55 | 1.81 | 2.1 | 2.06 | 1.87 | 1.7 | 1.6 | 0.75 | 1.68 | $H^2SO^4$ : HCl |
| HCl......... | 2.4 | 2.6 | 2.75 | 2.66 | 2.39 | 2.15 | 2.05 | 2.0 | 2.50 | 1 : 1.48 |
| $H^2SO^4$ + Cd$I^2$. | 1.5 | 1.62 | 1.81 | 1.81 | 1.56 | 1.29 | 1.19 | 1.18 | 1.49 | $H^2SO^4$ : HCl |
| HCl......... | 2.4 | 2.35 | 2.63 | 2.68 | 2.09 | 1.79 | 1.79 | 1.75 | 2.18 | 1 : 1.46 |
| $H^2SO^4$ + LiI. | 1.18 | 1.28 | 1.41 | 1.35 | 1.13 | 0.96 | 0.93 | 0.93 | 1.15 | $H^2SO^4$ : HCl |
| HCl......... | 1.83 | 1.9 | 2.03 | 2.0 | 1.56 | 1.25 | 1.58 | 1.4 | 1.69 | 1 : 1.47 |

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1816, p. 317.




Heures du jour.

En comparant les moyennes arithmétiques des résultats obtenus dans cinquante-quatre expériences, faites dans le cours de la même journée, on voit s'en dégager ce fait remarquable que les quantités d'iode séparées par les deux acides en présence de la même base, sont entre elles dans un rapport constant. La loi de la force actinométrique que ce fait implique, peut, provisoirement, être ainsi formulée :

La valeur chimique du radical chlore est à celle du radical $^1/_2 SO^4$ comme 1.47 : 1 (l'une et l'autre étant mesurées par la quantité d'iode mise en liberté dans les solutions d'iodures métalliques exposées à la lumière solaire).

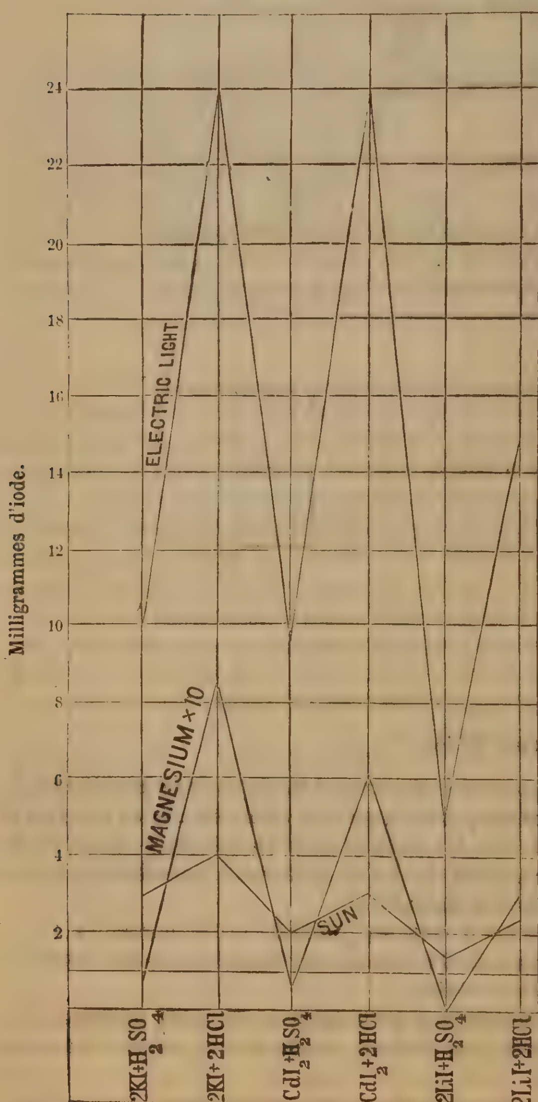
Il y a lieu d'inférer des expériences mentionnées, qu'il existe un rapport semblable déterminé, entre les quantités d'iode séparées des iodures solubles, en présence du même acide.

**Comparaison entre les intensités actiniques de la lumière solaire, électrique et magnésienne.**

Pour établir cette comparaison, on a pris, dans le cas du soleil, les quantités d'iode

mises en liberté pendant une heure d'intensité actinique maximum (1 — 1.30 après-midi). La lumière électrique était celle d'une lampe ayant un pouvoir éclairant de 7000 bougies, et tombant sur les solutions d'une distance de 15 centimètres. La lumière de magnésium était produite par la combustion d'un seul ruban dans la lampe ordinaire, placée à la même distance. Le temps d'exposition à la lumière électrique était de dix minutes, à celle du magnésium de vingt-cinq minutes, au soleil d'une demi-heure. Dans le tableau, l'effet a été calculé pour une heure, dans tous les cas.

| | Soleil. | Électricité. | Magnésium. |
|---|---|---|---|
| $H^2SO^4$ + KI | 2.70 | 10.0 | 0.084 |
| HCl | 4.00 | 24.0 | 0.87 |
| $H^2SO^4$ + $CdI^2$ | 2.04 | 9.5 | 0.072 |
| HCl | 3.00 | 24.0 | 0.6 |
| $H^2SO^4$ + LiI | 1.44 | 5.0 | .... |
| HCl | 2.40 | 15.0 | 0.30 |




En examinant ce tableau, et surtout la courbe qui l'accompagne, deux phénomènes deviennent manifestes :

1° L'intensité actinique de la lumière électrique est beaucoup plus grande que celle des rayons solaires, lorsque la comparaison est faite de la manière indiquée ; l'intensité du magnésium est, au contraire, beaucoup plus petite (1).

2° La valeur chimique de l'atome chlore, appréciée d'après son pouvoir de déplacer l'iode dans ces circonstances, au lieu d'être 1.5 dans les trois cas, est 6 avec la lumière électrique, et 10 avec celle du magnésium. Quant à ces différences, rapportées aux forces actiniques des diverses sources lumineuses, leur étude sera continuée.

Enfin, on a déterminé l'influence des milieux absorbants sur les rayons obscurs du soleil et de la lumière électrique. A cet effet, les tubes de comparaison étaient entourés d'une couche de 3 centimètres d'ammonio-sulfate de cuivre, de chromate neutre de potassium et de fuchsine.

Chaque solution ayant été amenée au même degré de translucidité, dans le bleu, le jaune et le rouge, l'exposition au soleil a duré de 9.30 avant midi à 5.30 après-midi ; la lumière électrique a agi pendant vingt minutes, mais dans l'un et l'autre cas les effets ont été calculés pour une heure.

(1) Afin de pouvoir faire entrer la courbe du magnésium dans le même diagramme, tous les chiffres de la colonne du magnésium ont été, dans le tableau, multipliés par 10.

| | Soleil. | Lumière électrique. |
|---|---|---|
| Bleu. $H^2SO^4 + KI$ | 0.74 | 1.80 |
| HCl | 1.12 | 6.75 |
| Jaune. $H^2SO^4 + KI$ | 0.11 | 0.00 |
| HCl | 0.25 | 0.125 |
| Rouge. $H^2SO^4 + KJ$ | 0.28 | 0.60 |
| HCl | 0.56 | 2.25 |

Ces chiffres montrent que l'action absorbante des milieux sur les rayons invisibles varie considérablement pour les différents éclairants, ce qui fait concevoir l'idée d'employer cette méthode à construire des cartes de spectres d'absorption pour la portion actinique. *(Stevens Institute of Technology, juin 1880.)*

---

## CLINIQUE MÉDICALE

### La Diarrhée.

Nous croyons être utile et agréable à nos lecteurs, en leur communiquant deux leçons pratiques de M. Ferrand, médecin de l'hôpital Laënnec, qui ont été recueillies par M. Ad. Thuvier, interne de service. La diarrhée est une affection très-commune qui sévit épidémiquement à certaines époques de l'année; elle est en général méconnue dans ses causes, et, de là, négligée et mal traitée, ce qui peut la rendre dangereuse, d'où cette publication, dont nos abonnés, nous en sommes sûrs, nous sauront gré. Dr Q.

I

Vous savez ce que c'est que la diarrhée. Trousseau s'était attaché, avec une certaine opiniâtreté, à la définir par l'abondance, la fréquence et la liquidité des selles. De ces trois caractères, il en est un qui domine les deux autres : c'est la liquidité. On peut avoir des selles abondantes, fréquentes, sans avoir de la diarrhée. Mais, toutes les fois qu'il y a selle liquide, il y a diarrhée : c'est le caractère essentiel.

Passons en revue les principales conditions qui peuvent aboutir à la liquidité des selles.

Dans un premier chef, je classe la diarrhée par *défaut d'absorption.* Cette condition pourra vous paraître étrange. Rien de plus simple cependant. En effet, les aliments que nous ingérons sont pris par nous à l'état demi-liquide; nous y ajoutons encore des boissons, de sorte que le bol alimentaire chymeux est constitué par une bouillie molle, et, si cette bouillie traverse l'intestin sans être privée de ses liquides constituants, elle constituera de la diarrhée. Ce défaut d'absorption de la muqueuse gastro-intestinale pour les liquides alimentaires n'est pas très-rare; nous le voyons se produire dans l'indigestion, et, sous cette forme, il est fréquent de le rencontrer chez le phthisique. C'est la diarrhée qui résulte de l'usage des acides ou des alcalins en excès. Les acides ont pour action de suspendre l'activité des sécrétions intestinales; les alcalins, sans diminuer de même les sécrétions, favorisent les fermentations aux dépens desquelles se forment l'acide carbonique, l'acide butyrique, et ces produits agissent à leur tour pour ralentir l'activité sécrétoire. Nous avons en thérapeutique des agents qui purgent par indigestion : tels sont certains laxatifs, en particulier l'huile de ricin.

Un deuxième chapitre doit être réservé aux diarrhées *par excitation motrice exagérée.* Vous savez que les phénomènes de la digestion peuvent être divisés (Béclard) en actes mécaniques et en actes chimiques. L'exagération des actes mécaniques provoque une diarrhée dont une excitation de la fibre motrice de l'intestin semble être la condition immédiate. C'est une des formes les plus communes de la diarrhée chez les gens nerveux, émotiles à l'excès. Vous savez avec quelle facilité elle résulte des passions dépressives la peur, l'anxiété, l'angoisse, sont souvent des causes de perturbations intestinales d'où

résulte la diarrhée. Nous voyons encore celle-ci se produire sous l'influence des corps étrangers; des fèces durcies résultant de constipation peuvent provoquer la diarrhée, ce qui cause parfois l'alternance de ces deux perturbations opposées. On voit aussi les hernieux avoir de la diarrhée à la suite d'un pincement de la hernie, par exemple; ce qui donne lieu généralement à des vomissements, puis à de la diarrhée par irritation. Il y a aussi des purgatifs qui répondent à ce mode physiologique de diarrhée, ce sont ceux que vous avez entendu nommer des purgatifs eccoprotiques. Tels sont le séné, les drastiques, qui, à dose légère, provoquent l'activité du plan musculaire de l'intestin, soit directement, soit par acte réflexe.

Un troisième chapitre, plus important, correspond à une plus grande quantité de diarrhées. Dans le précédent, en effet, se trouvaient des formes assez rares, en tant du moins que formes simples, relevant d'un mode pathogénique unique. Il n'en est pas de même des diarrhées par *hypercrinie*, c'est-a-dire des diarrhées résultant d'une exagération sécrétoire de l'intestin ou de ses glandes annexes. Nous devons ranger, en effet, parmi les sécrétions susceptibles de s'exagérer la sécrétion de la muqueuse, laquelle prend alors l'aspect liquide et comme séreux, et qui paraît résulter d'une exsudation des vaisseaux de l'intestin, et puis les hypercrinies spéciales provenant des glandes particulières de l'estomac et de l'intestin, enfin celles qui appartiennent aux glandes annexes.

Les sécrétions muqueuses se produisent dans le catarrhe intestinal simple et en particulier dans l'embarras gastrique. Vous vous étonnerez sans doute de m'entendre attribuer de la diarrhée à l'embarras gastrique. Souvent, en effet, la constipation prédomine dans cet état morbide, mais à une certaine période survient souvent de la diarrhée. Il y a, en effet, dès le début de l'embarras gastrique, une diminution des sécrétions spéciales et un excès de formation des productions muqueuses épithéliales, ce qui ne tarde pas à donner lieu à de la fermentation gastrique, laquelle aboutit à de la diarrhée. Par diarrhée muqueuse, remarquez-le bien, je n'entends pas un flux de matières glaireuses, gélatineuses, comme on le décrit généralement, mais bien un mélange de produits épithéliaux et de matières fécales.

La diarrhée séreuse s'observe aussi dans les affections catarrhales. Elle se produit surtout à la suite de la suppression brusque d'une autre sécrétion et surtout à la suite de la suppression de la sueur, sous l'influence du froid, par exemple.

Les purgatifs hydragogues agissent en ce sens, en déterminant à la surface de l'intestin un afflux séreux qui donne lieu à d'abondantes selles purement liquides.

Quant aux diarrhées spéciales, je ne crois pas devoir y rattacher les diarrhées acides ou alcalines. Rien ne prouve, en effet, qu'il y ait eu des acides ou des alcalis produits en excès à la surface de l'intestin. L'acidité ou l'alcalinité peuvent d'ailleurs s'expliquer alors comme phénomènes secondaires.

Il n'en est pas de même de la sécrétion biliaire, laquelle est parfaitement susceptible de constituer une forme spéciale de diarrhée. Je n'ai pas à vous apprendre avec quelle fréquence se produisent les diarrhées bilieuses.

Il est encore une remarque que je tiens à vous signaler, à propos de ces diverses hypercrinies et de leur pathogénie : c'est que toutes les sécrétions qui se produisent à un certain niveau du tube digestif provoquent les sécrétions du segment qui est au-dessous. C'est ainsi que la sécrétion de l'estomac et la sécrétion gastrique entraînent la sécrétion biliaire. Ainsi il n'y a pas d'hypercrinie biliaire sans sécrétion consécutive de l'intestin; d'où il se comprend qu'il n'y a pas de diarrhée exclusivement composée par les éléments de la bile, mais que toutes les diarrhées sont plus ou moins complexes dans leurs produits.

Dans un quatrième chapitre, nous avons les diarrhées par *irritation inflammatoire*. Toutes les variétés de l'entérite simple, ulcéreuse, gangréneuse, doivent rentrer dans ce chapitre. Ici encore nous rencontrons des agents thérapeutiques capables de provoquer cette diarrhée : ce sont les purgatifs drastiques donnés à haute dose. Leur emploi est bientôt suivi d'une irritation inflammatoire assez vive.

Le cinquième chapitre comprend les diarrhées par *exosmose*, les diarrhées cachectiques,

qui se lient si souvent au foie gras, peut-être au défaut de perméabilité du foie causé par l'infltration graisseuse de cet organe. Les purgatifs salins concentrés produisent cette diarrhée exosmotique d'après la loi de dissolution des sels. Si l'on introduit dans l'intestin un sel très-concentré, il se produira entre lui et les sels du sang un échange qui aboutira au passage de la sérosité du sang dans l'intestin, et par conséquent à de la diarrhée.

Voilà, vous le voyez, un bien grand nombre d'espèces ou de variétés de diarrhée. Or, tous ces divers modes pathogéniques se rencontrent chez les phthisiques. Au début, nous avons la diarrhée par ingestion, assez rare dans nos salles, plus commune en ville. Dans la phthisie, la diarrhée la plus rare est la diarrhée nerveuse; la plus fréquente est la diarrhée par hyperhémie, soit qu'elle résulte d'une irritation simple, soit qu'elle se rapproche plus ou moins de l'irritation inflammatoire. C'est cette diarrhée que nous constatons dans la phthisie scrofuleuse, et j'ai pu vous montrer souvent combien cette diarrhée est plus fréquente chez les sujets qui relèvent de la forme scrofuleuse de la phthisie que chez ceux qui sont atteints de phthisie arthritique ou de phthisie acquise.

La diarrhée inflammatoire est plus rare chez le phthisique. Par ses caractères d'activité, elle appartient aux formes acquises et arthritiques de la phthisie plus exposées aux congestions actives, parfois même dès le début. Plus tard, au contraire, nous avons affaire à des ulcérations qui déterminent autour d'elles plus ou moins d'irritation inflammatoire.

Enfin les diarrhées exosmotiques sont les diarrhées cachectiques ou de la fin de la maladie. Elles se produisent chez la plupart des phthisiques; car, en face de la cachexie, tous les phthisiques sont égaux, pour ainsi dire, et l'exosmose se produit chez eux sans distinction de formes.

Nous voyons donc que, chez les phthisiques, la diarrhée relève le plus souvent, soit de l'embarras gastrique, soit de l'hyperémie gastro-intestinale, soit de l'entérite tuberculeuse. Il nous reste encore à signaler la diarrhée de la péritonite tuberculeuse et celle du carreau, qui peuvent d'ailleurs se rattacher aux mêmes processus pathogéniques, et auxquelles je ne puis m'arrêter davantage.

En clinique, vous ne verrez que bien rarement des diarrhées avec des caractères aussi simples. Presque toujours elles sont complexes, et presque toujours l'irritation y prend une part plus ou moins importante. Rappelez-vous les expériences si intéressantes de A. Moreau sur un animal auquel il a incisé la paroi abdominale : il tire une anse intestinale au dehors, l'isole du reste de l'intestin par une double section, mais le laisse en rapport avec son pédicule mésentérique, qu'il conserve intact. Les deux bouts libres de l'intestin étant réunis par une suture, ce dernier est replacé dans l'abdomen. Cette anse extérieure et isolée reflète en quelque sorte les phénomènes qui se passent dans l'intérieur du reste de l'intestin, qu'on peut solliciter au moyen de purgatifs divers. Moreau est arrivé ainsi à ce résultat, qu'il n'y a, pour ainsi dire, pas de purgatifs exosmotiques. Sous 'action des purgatifs salins, on voit sans doute se produire un courant exosmotique; mais, si l'on vient à couper les nerfs au moyen desquels l'anse intestinale isolée se rattache aux centres, l'exosmose n'a plus lieu. Il résulte de cette expérience que les phénomènes mécaniques n'entrent que pour une part secondaire dans le phénomène de la diarrhée, et que, dans ce cas, c'est à une irritation, j'allais dire vitale, à une irritation fonctionnelle, que l'on a affaire.

Nous venons de voir quelles sont les conditions pathogéniques de la diarrhée; voyons maintenant quelles en sont les conséquences.

## II

La diarrhée a des effets locaux. Il est rare que la diarrhée existe sans quelques signes d'inflammation. Alors même qu'elle n'en est pas la cause, l'inflammation est la conséquence de la diarrhée, et, pour peu que celle-ci se prolonge, l'inflammation ne tarde pas à se produire avec l'altération de la muqueuse. A ce processus sont liés les coliques plus ou moins vives, les borborygmes, la tympanite résultant de la fermentation des matières ntestinales. Les selles, nous l'avons dit, sont muqueuses ou séreuses, ou encore plus ou

moins fécales, plus ou moins bilieuses, d'une odeur variable, tantôt fades, tantôt fétides, infectes même lorsqu'elles répondent à l'entérite ulcéreuse et qu'elles contiennent des détritus gangréneux. Il faut aussi signaler dans ces produits la présence, en quantité considérable, des éléments figurés, des cellules épithéliales, des leucocytes, des cristaux.

Lorsque se produit la diarrhée, une sorte de dérivation, de balancement se manifeste du côté des autres sécrétions : ainsi, les sueurs se raréfient ainsi que les urines. Une question qu'il nous intéresse tout particulièrement de connaître, c'est le retentissement que peut avoir la diarrhée sur les sécrétions bronchiques. Gubler va jusqu'à dire qu'un certain degré de diarrhée facilite l'expectoration. Je vous avoue que je n'ai pas de conviction très-nette à cet égard.

Les phénomènes généraux qui accompagnent ou suivent la diarrhée sont les suivants : la chaleur diminue, le pouls devient petit et faible, la voix s'altère et s'éteint, le faciès s'étire, quelquefois même prend l'aspect hippocratique; les forces se perdent; il est des individus qui, pour la moindre diarrhée, tombent rapidement dans le collapsus et l'algidité. Vous vous étonnez peut-être de cette prostration de tout l'organisme à la suite de la diarrhée. Rappelez-vous que cette perturbation ne va pas sans une perte énorme d'éléments figurés, de leucocytes aussi bien que de cellules épithéliales. M. Germain Sée, dans ses leçons sur les anémies, a longuement insisté sur l'importance que prend cette condition dans les pertes que subit l'économie, et sur la proportion qui s'établit entre le degré d'épuisement et le nombre d'éléments figurés que ces pertes leur soustraient.

Il me reste à passer en revue les cinq variétés que nous venons de décrire et à rechercher les indications thérapeutiques qu'elles comportent.

Dans la première variété, celle qui résulte du défaut d'absorption, il faut, avant tout, mesurer le régime et le restreindre autant qu'il est nécessaire. Les repas seront peu abondants, mais plus souvent répétés. Les aliments encombrants, les féculents secs, surtout, seront proscrits; les viandes, au contraire, seront données avec ou sans les agents complémentaires de la digestion. La pepsine, en effet, la diastase, l'acide chlorhydrique, l'extrait de malt faciliteront la fermentation et, par suite, la liquéfaction des substances ingérées.

A côté des ferments digestifs, il faut placer les eupeptiques. Ce sont d'abord les amers astringents qui agissent à la surface de la muqueuse gastro-intestinale par un effet de sapidité spéciale et, comme les substances sapides sur la muqueuse linguale, peuvent provoquer les sécrétions pepsiques. Chez les enfants, on a préconisé avec raison le café de glands d'Espagne. Enfin, la pancréatine sera aussi un adjuvant efficace de la digestion. Les infusions aromatiques, comme stimulants légers diffusibles, trouveraient aussi leur emploi.

Contre les diarrhées du deuxième chapitre, [contre] les diarrhées excito-motrices, si je puis ainsi dire, nous choisirons nos moyens d'action parmi les antispasmodiques les moins excitants : les éthérés, par exemple, ou bien encore les opiacés et, en particulier, l'injection de morphine. Ne vous étonnez pas si je vous recommande d'employer la morphine pour combattre la diarrhée, alors qu'on voit se produire la diarrhée dans le morphinisme. Lorsque la morphine, aussi bien que l'opium, est donnée à dose légère, vous la voyez produire de la constipation; si vous augmentez la dose et si vous en prolongez l'administration, il se produit le phénomène inverse, la liquidité des selles.

L'oxyde de zinc, additionné d'un peu de bicarbonate de soude, est un agent anti-diarrhéique excellent chez les sujets excitables.

Vous emploierez aussi les cataplasmes, les lavements, émollients simples et opiacés. Fonssagrives recommande les bains de siége comme pouvant donner d'excellents résultats.

J'arrive aux indications que réclame notre troisième variété de diarrhée. Si c'est à l'hypercrinie muqueuse que l'on a affaire, le purgatif est encore le meilleur remède à lui opposer. N'hésitez pas, même chez le phthisique, à vous servir des purgatifs doux : des sels neutres, de la magnésie. En déblayant l'estomac, vous lui rendez souvent ses aptitudes peptiques. Vous pouvez y ajouter un régime délayant, les légumes frais, les fruits

cuits. Enfin, l'eau de chaux peut encore être efficace, ainsi que les peptiques amers.

Dans l'hypercrinie séreuse, il importe de tarir les sources de la sécrétion. Un des principaux moyens à employer pour cet effet consiste dans le régime sec, et je ne parle pas ici seulement des phthisiques; mais ce régime peut être utile dans tous les cas où se produit cette hypercrinie séreuse, sous l'influence d'une perturbation atmosphérique, par exemple. Le régime sec consiste à supprimer tout aliment liquide : potage, soupe et toute boisson; vous autoriserez seulement les viandes rôties, le pain bien cuit et un peu de vin pur. J'y insiste, parce que j'en ai vu des résultats très-remarquables; mais c'est un régime difficile à observer. C'est dans ces diarrhées encore que triomphent les narcotiques : l'opium, le diascordium, la thériaque. Vous n'oublierez pas d'ajouter à l'opium tous les absorbants, en tête desquels se place le sous-nitrate de bismuth (1). On a beaucoup discuté sur la valeur et le rôle de cet agent, et l'on peut se demander si, à part sa réduction en sulfure, il n'agit pas simplement comme absorbant et topique doux. On peut en dire autant de la craie lavée et du phosphate de chaux. Les Anglais emploient de préférence la craie composée, c'est-à-dire mêlée à des poudres excitantes. Les préparations astringentes conviennent à cette forme de diarrhée : l'extrait de cachou, les astringents végétaux, le noyer, seront donnés sous forme de poudre ou de liquide; administrés en lavement, ils ne modifient pas seulement la muqueuse du gros intestin, mais agissent encore à distance sur l'intesiin grêle. Enfin, il y aura, de plus, lieu d'agir directement sur l'abdomen par les révulsifs légers, les fermentations excitantes, à l'aide de la teinture d'iode ou du liniment ammoniacal, ou enfin par le vésicatoire.

Quant aux diarrhées par hypercrinie bilieuse, elles ne comportent guère d'autres agents que ne le fait l'embarras gastrique. Le régime sera doux; les alcalins y auront leur part. Les purgatifs salins seraient souvent utilisés en ce cas; enfin les narcotiques trouvent encore ici leur emploi. C'est dans ces diarrhées bilieuses qu'on peut mettre en œuvre les cures thermales, quelquefois les eaux sulfureuses (Gueneau de Mussy) et l'hydrotérapie.

J'arrive à la quatrième classe, celle des diarrhées par entérite. Je n'insisterai pas sur le régime, qui, en ces cas, devra être des plus sévères. Il faudra non-seulement mesurer la quantité, mais aussi choisir la qualité des aliments. Cette diarrhée peut comporter l'usage des irritants ou modificateurs légers. Il m'est arrivé de la voir céder à une cure de raisin, c'est-à-dire à l'administration d'une demi-livre ou d'une livre de raisin que le malade prend le matin à jeun. C'est dans ce cas encore que le régime lacté peut être utile, que le lait soit donné seul ou additionné d'un peu d'eau de chaux; on peut aussi ajouter l'usage de la viande crue. Les narcotiques et calmants, les absorbants, les astringents en potion ou en lavement, sont encore très-efficaces. C'est ici surtout qu'il faut agir par irritants cutanés, les révulsifs : les vésicatoires appliqués à la surface de l'abdomen, en bandes que l'on dirige le long du gros intestin, les cautères dans le cas d'entérite localisée, seront d'un grand profit. Enfin, dans les cas d'ulcérations tuberculeuses avancées où les selles sont mélangées de détritus granuleux, membraniformes et d'une odeur fétide, les lavements antiseptiques et cathérétiques seront indiqués : acide phénique, chloral et nitrate d'argent. Le sous-acétate de plomb (eau blanche) agira dans le même sens.

J'arrive à notre dernière variété, c'est-à-dire aux diarrhées osmotiques, contre lesquelles nous sommes bien peu puissants. A ce flux, à cette sorte de déliquescence, vous oppose-

---

(1) Quant aux doses à employer, elles dépendent de l'état moléculaire du sous-nitrate. Je viens de dire qu'on avait prescrit des quantités prodigieuses de ce médicament en un jour. On est obligé parfois de tomber dans cet excès, ce qui arrive lorsque le sel est sec et trop agrégé. Sous cet état, il peut même déterminer des effets opposés à ceux qu'on en attend, comme s'il agissait à la manière d'un purgatif mécanique. Aussi le docteur Quesneville a-t-il rendu service à la pratique en vulgarisant l'emploi d'un médicament bien préparé, qu'il avait essayé d'abord sur lui-même dans un cas grave de diarrhée chronique. Cette préparation, appelée vulgairement *crème de bismuth de Quesneville*, étant délayée dans l'eau, se présente sous un état moléculaire qui la rend parfaitement efficace, etc., etc. (*Extrait du Traité de thérapeutique du docteur Rabuteau.*) Le *Dictionnaire des sciences médicales* et d'autres traités formulent une opinion semblable.

rez un régime sec et tonique. Vous y emploierez aussi les stimulants et les éthérés, enfin l'opium et surtout le laudanum. Vous me voyez particulièrement insister sur l'emploi du laudanum dans ces cas, et je veux vous en dire la raison : c'est que le laudanum renferme, plus que les autres préparations, les principes excitants de l'opium, ceux que Cl. Bernard appelait les principes convulsivants. Dans les autres préparations opiacées, les bases convulsivantes le cèdent aux bases narcotiques. Nous avons donc avantage à employer le laudanum dans les cas de diarrhées osmotiques, où l'intestin est frappé d'une sorte d'inertie parétique et où l'état de collapsus est plus ou moins imminent. C'est encore le cas de mettre en œuvre tous les astringents, savoir, parmi les minéraux, les sels de fer, le sulfate de protoxyde de fer, le sesquinitrate de fer, les chlorures de fer, le protochlorure, le perchlorure de fer, enfin l'acétate de plomb et l'alun ; parmi les végétaux : le tannin, le cachou, le noyer, le brou de noix, la monesia, la ratanhia, la tormentille, la bistorte, le kino, etc.

En résumé à chacune de ces formes de diarrhées répondent une indication spéciale et une médication appropriée.

Avant de terminer, il nous resterait encore une question à résoudre. Faut-il toujours supprimer la diarrhée ? Si nous avions un agent thérapeutique capable d'une telle puissance, devrions-nous toujours le mettre en œuvre ? Eh bien ! non. Sans doute la diarrhée est un trouble morbide qu'il faut toujours modérer quand il se produit ; mais il faut avoir présentes à l'esprit la déviation possible du flux intestinal et sa répercussion sur les poumons. La théorie nous enseigne que la congestion pulmonaire peut en effet succéder à la suppression trop brusquement effectuée d'une diarrhée ancienne, et il est des faits qui semblent bien donner raison à la théorie. Il y a donc là un motif de n'agir qu'avec prudence et mesure, quand, au début de la phthisie, les poussées congestives sont encore faciles vers le poumon, et quand la diarrhée est devenue une sorte d'habitude morbide. Vous savez que c'est dans la forme scrofuleuse de la phthisie que ces exemples s'observent tout spécialement.

*Gazette des Hôpitaux des 10 et 12 août 1880.)*

---

## L'INDIGO ARTIFICIEL DE BÆYER

La découverte de la préparation artificielle de l'indigo est un fait accompli ; ce problème, à la solution duquel le professeur Bæyer travaille depuis dix ans, paraissant maintenant résolu d'une manière heureuse.

La portée de cette découverte est suffisamment connue de nos lecteurs ; aussi nous n'y revenons pas, mais nous insisterons encore une fois sur le fait qu'il ne s'agit pas d'un produit destiné à remplacer l'indigo, mais bien de cette matière elle-même, telle que la plante des tropiques nous la livre. L'application de cette matière colorante en teinture ne subit donc aucun changement, à l'exception de ceux que nous mentionnerons plus loin.

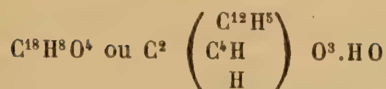
La découverte du professeur Bæyer est protégée par la demande provisoire de deux brevets (1) que les intéressés peuvent consulter pour plus de détails ; l'énoncé textuel ne pouvant pas être publié, nous donnons seulement les détails nécessaires à l'intelligence du sujet.

Dans les baumes de Tolu et du Pérou, dans le storax, le benjoin et d'autres résines se trouve un acide organique, l'acide cinnamique, de la composition suivante :

---

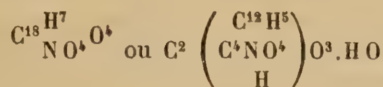
(1) Prof. Dr. A. Bæyer, à Munich. Préparation de dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, des homologues et produits de substitution de ces dérivés et leur transformation en *indigo bleu* et matières colorantes analogues.

Le même. Innovations dans le procédé de préparation des produits bruts pour la fabrication de l'*indigo artificiel* et procédé pour la formation de cette matière colorante directement sur la fibre.



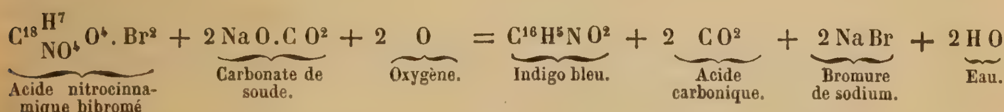
$$C^{18}H^{8}O^{4} \text{ ou } C^{2}\begin{pmatrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H \\ H \end{pmatrix} O^{3}.HO$$

Cet acide, qui ressemble à l'acide benzoïque, cristallise en aiguilles, fondant à 133 degrés et bouillant à 290 degrés à chaud, les corps oxydants le décomposent en acide carbonique, eau et huile d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$ ou $C^{2}(C^{12}H^{5})O.HO$. Par un traitement à l'acide azotique concentré, Baeyer transforme l'acide cinnamique en acide nitrocinnamique, de la même manière qu'on transforme l'acide phénique en acide picrique, par la substitution de l'acide hypoazotique à l'hydrogène. L'acide nitrocinnamique est représenté par la formule :



$$C^{18}{}^{H^{7}}_{NO^{4}}O^{4} \text{ ou } C^{2}\begin{pmatrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}NO^{4} \\ H \end{pmatrix} O^{3}.HO$$

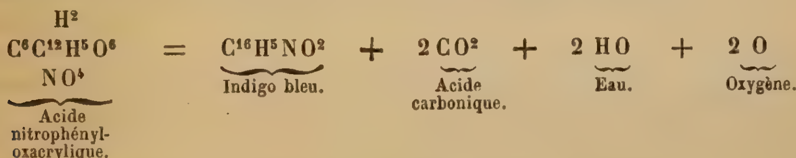
Le brome transforme ce produit en acide nitrocinnamique bibromé. En faisant bouillir ce corps nouveau avec une solution de carbonate de soude, on obtient un liquide coloré en jaune qui, par une ébullition prolongée, donne lieu à la séparation de l'indigo bleu. Une addition d'agents réducteurs favorise cette réaction qui s'explique par l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{18}{}^{H^{7}}_{NO^{4}}O^{4}.Br^{2}}_{\text{Acide nitrocinnamique bibromé}} + \underbrace{2\,NaO.CO^{2}}_{\text{Carbonate de soude.}} + \underbrace{2\ O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^{16}H^{5}NO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + \underbrace{2\ CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2\,NaBr}_{\text{Bromure de sodium.}} + \underbrace{2\,HO}_{\text{Eau.}}$$

Naturellement l'indigo peut aussi se préparer avec les combinaisons analogues à l'acide cinnamique.

Une température élevée agissant sur les huiles et les graisses donne naissance à l'acroléïne qui se distingue par son odeur irritante insupportable. Ce corps produit en s'oxydant l'acide acrylique $C^{6}{}^{H^{3}}_{C^{12}H^{5}}O^{4}$, liquide incolore fortement acide. La substitution d'un atome du radical phényle à un atome d'hydrogène donne lieu à l'acide phénylacrylique, qui possède la même composition empirique que l'acide cinnamique, savoir : $C^{6}{}^{H^{2}}_{NO^{4}}C^{12}H^{5}O^{4}$. En absorbant de l'oxygène, l'acide acrylique se transforme en acide oxacrylique, représenté par la formule empirique $C^{6}H^{4}O^{6}$. Si l'on remplace dans cette combinaison 1 atome d'hydrogène par du phényle, on obtient l'acide phényloxacrylique, et si l'on substitue à 1 atome d'hydrogène encore 1 atome d'acide hypoazotique, il en résulte l'acide nitrophényloxacrylique de la composition : $C^{6}{}^{H^{2}}_{NO^{4}}C^{12}H^{5}O^{6}$. Cette combinaison donne naissance à l'indigo bleu sous l'influence de la chaleur, d'après l'équation :



$$\underbrace{C^{6}{}^{H^{2}}_{NO^{4}}C^{12}H^{5}O^{6}}_{\text{Acide nitrophényloxacrylique.}} = \underbrace{C^{16}H^{5}NO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + \underbrace{2\,CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2\ HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2\ O}_{\text{Oxygène.}}$$

D'après Bæyer, on peut obtenir l'indigo bleu de l'acide nitrophénylpropiolique par un traitement analogue.

Le produit final de ces réactions est le *véritable indigo bleu* à l'état de pureté et s'emploie de la même manière que le produit commercial.

La préparation industrielle de l'indigo bleu dépend de celle des acides décrits ci-dessus ainsi que de leur bas prix.

Dans un dernier temps l'huile d'amandes amères a été obtenue artificiellement. Pour obtenir le dérivé nécessaire de l'acide cinnamique, Bæyer transforme l'huile d'amandes amères en produit nitré par l'acide nitrique et l'huile nitrée (aldéhyde benzoïque mononitrée) en acide nitrocinnamique. Ce dernier donne naissance au dérivé bibromé qui, à son tour, livre l'indigo. Le second brevet de Bæyer parle aussi de la fixation directe sur la fibre des produits qui donnent naissance à l'indigo. Ce serait là le moyen de produire un bleu solide, sans les difficultés qu'on a eues jusqu'ici en impression. Ces produits sont inaltérables à l'air, mais bien par d'autres agents; en sorte qu'on pourrait les imprimer et les transformer ensuite en bleu directement sur la fibre par un traitement approprié. Dans ce but, Bæyer propose surtout l'acide nitrophényloxacrilique dont nous avons déjà parlé. Cet acide produit l'indigo bleu par la vaporisation seulement.

Si l'on peut arriver à produire en grand et à bas prix les produits bruts nécessaires à la préparation artificielle de l'indigo, cette industrie serait assurée, et l'Allemagne, au lieu de payer annuellement des millions à l'étranger pour cette matière colorante, conserverait ce capital pour d'autres usages et fournirait le reste du globe d'indigo artificiel.

Ce serait ici la répétition de ce qui s'est passé pour la garance, il y a quelques années. L'Allemagne inonde aujourd'hui le monde entier d'alizarine artificielle, ce qui a causé un grand dommage aux pays producteurs de garance, notamment au midi de la France, dont plusieurs départements ont perdu cette culture lucrative.

Outre l'indigo bleu, nous fabriquerons également les corps que l'on pourrait nommer indigogènes par l'impression du bleu-indigo.

La meilleure preuve qu'il ne s'agit pas ici d'un simple calcul de cabinet, mais d'une découverte d'importance énorme au point de vue économique, nous la trouvons dans le nom du professeur Bæyer, l'inventeur de l'éosine, cette couleur qui, en 1871, fit époque dans l'industrie de la teinture. Une caution respectable est aussi la fabrique badoise de soude et d'aniline, une des plus grandes fabriques du monde qui a acquis le procédé de Bæyer comme autrefois celui de l'éosine et la garantie par des brevets dans tous les pays.

Ces détails suffiront pour le moment, et nous espérons, sous peu, mettre sous les yeux de nos lecteurs des échantillons imprimés et teints avec l'indigo artificiel.

(Dr Reimann. *Journal de teinture.*)

---

## SUR LA CAUSE CHIMIQUE DE LA NATURE TOXIQUE DE L'ARSENIC

Par MM. C. Binz et H. Schulz.

Il paraît que Liebig est, jusqu'à ce jour, le seul auteur qui ait proposé une théorie de l'action toxique de l'arsenic. On la trouve dans la première édition de son ouvrage sur les applications de la chimie à l'agriculture et à la physiologie; elle est, en substance, la suivante :

L'acide arsénieux et le sublimé corrosif possèdent, au plus haut degré, le pouvoir de former des composés solides avec l'albumine. Administrés à l'intérieur, ils rendent l'albumine des tissus vivants incapable de subir les transformations qui sont nécessaires à l'existence de ces tissus. La vie de parties importantes se trouve ainsi détruite, et la mort de l'organisme entier en est la conséquence.

Plus tard, Liebig abandonna cette opinion, et, cependant, on la rencont e encore dans certains ouvrages de chimie. Elle est insoutenable, par la raison qu'une solution d'acide arsénieux ou de ses sels ne forme pas les composés solides ou albuminates que supposait Liebig, bien que ce soit indubitablement le cas avec le sublimé corrosif et certaines autres

substances. Toutefois, on n'a observé aucun exemple d'action précipitante déterminée par l'acide arsénieux sur les constituants du corps animal, qui soit supérieure à celle qui serait produite par l'acide carbonique. Cette non-existence d'un albuminate arsénieux est prouvée par le fait qu'on ne peut, par exemple, empoisonner un animal en versant une solution arsenicale sur la conjonctive extrêmement sensible de l'œil, sans produire autre chose qu'une légère rougeur à l'endroit où le poison a été introduit. Mais, dans l'intérieur du corps, les effets sont plus distinctement visibles. Ils se centralisent dans l'estomac, même dans les cas où l'on ne trouve pas trace de poison mis directement en contact avec cet organe. Des investigations anatomiques nous ont montré que ce sont précisément ces tissus du corps qui sont spécialement chargés de recevoir et utiliser l'oxygène du sang et plus particulièrement le protoplasme glandulaire, qui forment le siége principal de l'action destructive.

Les sels neutres de l'acide arsénique sont tout autant toxiques que ceux de l'acide arsénieux. Suivant certaines observations, ils le sont même davantage.

L'acide arsénieux se change rapidement en acide arsénique et la transformation s'opère encore plus rapidement en sens inverse. Dans le dernier cas, c'est l'albumine ordinaire qui agit en général; dans le premier, c'est l'albumine vivante des animaux et des plantes.

Ces faits ont d'abord été prouvés, en dehors de l'organisme, en expérimentant avec des parties séparées de ce même organisme. De l'acide arsénique traité à la température du corps fut réduit avec de l'albumine d'œuf et de la fibrine d'animaux à sang chaud. La substance cérébrale fraîche donna le même résultat. Le tissu du pancréas, du foie et le protoplasme non décomposé d'organes végétaux, réduisirent non-seulement l'acide arsénique en acide arsénieux, mais aussi oxydèrent ce dernier et opérèrent inversement. Si ces tissus qui oxydent l'acide arsénieux en acide arsénique sont préalablement chauffés dans l'eau bouillante, ils perdent cette propriété. Le sang, l'hémoglobuline et la graisse fraîche ne possèdent aucune de ces deux propriétés.

On peut observer également cette double action dans les animaux vivants. Les deux états d'oxydation de l'arsenic sont réciproquement changés par l'action des glandes du canal intestinal, qui appartient aussi à cette partie de l'organisme qui éprouve le plus rapidement et le plus fortement les effets de l'empoisonnement. Les portions de l'organisme qui n'en sont pas affectées pendant la vie, ou qui ne le sont que secondairement, sont incapables d'effectuer l'oxydation de l'acide arsénieux. L'examen attentif de tous les résultats particuliers de nos expériences conduit à la conclusion que les transformations réciproques de ces deux acides (que nous avons été les premiers à prouver dans les corps *animaux*) produisent dans le sein de la molécule d'albumine vivante, où elles ont lieu, une violente oscillation de l'atome oxygène, par suite de laquelle les tissus sont corrodés jusqu'à complète destruction.

Il existe un parallèle exact, sous ce rapport, entre l'arsenic et l'azote. L'oxyde nitrique est excessivement toxique; il est transformé, par addition d'oxygène, en acide hyponitrique. Ce dernier puissant caustique détruit les tissus, pendant qu'il revient, en partie, à l'état d'oxyde nitrique. Durant toute l'opération, l'azote est sans action directe; il est simplement le véhicule inerte et le distributeur des atomes de l'oxygène actif, et puissamment agressif. L'arsenic remplit les mêmes fonctions là où il remplit le rôle de véhicule de l'oxygène actif, c'est-à-dire chaque fois que l'acide arsénieux est converti en acide arsénique et que celui-ci retourne à l'état d'acide arsénieux.

Les différences qui existent entre l'arsenic et l'azote ne sont que des différences d'intensité. Les oxydes d'azote corrodent les portions de l'organisme qui les reçoivent; les oxydes d'arsenic ne développent leur activité que dans l'intérieur de l'organisme et n'ont à l'extérieur, comme on le sait bien, une action corrosive que dans le cas seulement où cette action est prolongée. L'oxygène actif des oxydes d'azote se sépare vite et agit d'une façon instantanée; celui de l'acide arsénique exige du temps, et c'est pour cela que cette substance n'effectue son action destructive que dans l'intérieur de l'organisme. Le fait que ces atomes d'oxygène possèdent des propriétés toxiques est chose évidente, d'après les effets délé-

tères bien connus que produit l'ozone lorsqu'il est introduit dans le système en tout autre état que celui d'extrême dilution. Bien plus, il a été prouvé récemment qu'il en est de même avec les sels d'acide chlorhydrique. Ces sels abandonnent à certains constituants du corps leurs trois atomes d'oxygène, passent à l'état de chlorures, et exercent ainsi une action corrosive et destructive sur les cellules et sur le sang.

En se tenant à ce point de vue, on voit clairement qu'il existe une remarquable correspondance dans la manière dont se comportent, sous les rapports toxique et chimique, les autres membres du groupe azote. On sait déjà qu'ils exercent dans le corps une action toxique semblable, en ses moindres détails, à celle de l'arsenic et qui n'en diffère que par l'intensité.

On a prouvé ce changement rapide dans l'état d'oxydation dans les cas de l'antimoine, du bismuth et du vanadium. On n'a opposé aucuns faits connus à l'opinion d'une transformation semblable à celle que nous avons montrée avoir lieu dans le corps, dans le cas de l'acide arsénieux. Le phosphore, dissous dans la graisse, passe sans changement dans la circulation et les tissus. A l'intérieur comme à l'extérieur du corps, il agit comme un agent ozonisant. Il en résulte une violente désagrégation des molécules de l'albumine vivante, qui se manifeste, précisément comme dans le cas où l'on administre l'arsenic en doses moyennes convenables, par une augmentation considérable dans la production de l'urée, par la diminution du principe glycogène, par la désorganisation de groupes cellulaires importants, etc... Tous ces effets produits dans le corps par le phosphore et l'arsenic, et, autant que les recherches l'ont prouvé, par les différents états d'oxydation des autres membres du groupe azoté, ainsi que les bons résultats qui ont été obtenus par leur administration judicieuse et prudente, peuvent être expliqués par l'irritation locale que produit l'oxygène.

Les détails de ces expériences et les conclusions qui en ont été déduites ont été publiés dans les *Archiv fuer experimentelle Pathologie und Pharmacologie* (Leipsig, juillet 1809), II, 200-230.

---

# VARIÉTÉS

## Analyses de quelques teintures pour cheveux

Par M. J.-F. Braga.

Des clients m'ayant prié de déterminer la composition genérale de diverses teintures pour cheveux très-recherchées, j'en ai soumis à l'occasion les spécimens à l'analyse ; les résultats pourront avoir quelque intérêt pour nos lecteurs.

Les teintures pourront être divisées en deux classes, celles qui noircissent la chevelure et celles qui la rendent blonde, quoique cette dernière opération consiste en une décoloration et non en une teinture de cheveux.

Pour rendre les cheveux blonds, j'ai trouvé que la matière employée est le peroxyde d'hydrogène, vendu sous des noms innombrables de fantaisie, et toujours à des prix extravagants de cherté. Cette substance n'offense nullement les cheveux, car son action paraît se borner à l'oxydation de la matière colorante. Elle semble être sans action sur la chevelure *rouge;* on a vendu d'autres matières, telles que le permanganate de potasse, l'acide nitrique dilué et l'ammoniaque concentrée, qui exercent un effet décolorant plus ou moins fort et détruisent en outre les cheveux, mais toutes ces préparations paraissent avoir été complétement détrônées par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

Les substances employées pour rendre la chevelure noire, les vraies teintures, sont limitées, autant que j'en ai pu juger par mes expériences, aux solutions de plomb, d'argent et de cuivre.

Parmi les solutions de plomb, celle d'hyposulfite est à peu près la meilleure. En analy-

sant un échantillon, j'ai trouvé qu'elle avait été préparée en mélangeant de l'acétate de plomb avec un excès d'hyposulfite de soude, et que la solution contenait de la glycérine et un peu d'alcool. Après avoir soigneusement déterminé la quantité de plomb, et approximativement les proportions des autres constituants, j'ai imité avec succès la préparation originale en suivant la formule suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Acétate de plomb................ | 5.7 | grammes. |
| Hyposulfite de soude............ | 11.5 | — |
| Glycérine....................... | 50 | centimètres cubes. |
| Esprit de vin................... | 100 | — — |
| Eau distillée................... | 850 | — — |

Les sels étant dissous séparément, et la glycérine et l'alcool étant mélangés avec l'hyposulfite, la solution de plomb est graduellement versée dans le mélange. Le composé qu en résulte doit être conservé dans l'obscurité.

Une autre teinture consistait simplement en une solution d'oxyde de plomb et de glycérine avec du soufre précipité en suspension ; sa composition était :

| | | |
|---|---|---|
| Oxyde de plomb................ | 17 | grammes. |
| Glycérine..................... | 300 | — |
| Eau........................... | 1 | litre. |
| Soufre précipité.............. | 17 | dans un litre. |

ne troisième qui ressemblait beaucoup à la précédente se composait comme suit :

| | |
|---|---|
| Acétate de plomb................ | 12gr.5 |
| Glycérine....................... | 125 grammes. |
| Eau distillée................... | 1 litre. |
| Soufre précipité................ | 10 grammes. |

Il fut constaté que son action n'était pas satisfaisante.

La dernière des teintures de plomb que je mentionnerai consistait en une solution très-étendue de plomb dans la potasse caustique. Je pus l'imiter après analyse, en dissolvant 1gr.25 d'acétate de plomb dans de l'eau bouillante et en y ajoutant une solution chaude fraîchement préparée de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité, primitivement formé, vînt à se dissoudre de nouveau, et en étendant ensuite la solution jusqu'à la formation d'un litre de liquide.

Le parfum de ces préparations est dû à l'emploi d'eaux de senteur, préparées, soit par distillation, soit par une méthode alternative, telle qu'elle est donnée dans la pharmacopée.

Nous ajouterons à cette Note du *Chemical News* 'analyse qui fut faite de l'*Eau des Fées*, au moment de sa grande vogue.

Voici la composition qui nous fut communiquée :

Pour 1 litre.

| | |
|---|---|
| Acétate de plomb......... | 26gr.68 |
| Hyposulfite d'ammoniaque. | 21gr.68 |
| Glycérine................ | 30 à 40 centimètres cubes. |
| Alcool................... | 50 centimètres cubes. |
| Extrait de mille fleurs..... | *Q. S.* pour la parfumer. |

On voit que ces analyses se ressemblent assez entre elles. Dr Q.

---

## Nouveau procédé de conservation des plantes et des animaux.

M. Wickerschenner, préparateur au *Zootomical Museum* de Berlin, a découvert un nouveau procédé de conservation des plantes et des animaux, d'une valeur telle que le gouvernement prussien en a acheté le brevet pour le livrer au domaine public. La manière de pro-

céder a été exposée et décrite en détail à l'une des dernières séances de l'Académie des sciences naturelles de Philadelphie, où cette communication a été accueillie avec un très-vif intérêt. Voici un extrait de la spécification de l'inventeur : Je prépare un fluide dont j'imprègne l'objet à conserver de diverses manières, suivant sa nature ou le but qu'on se propose. Les corps d'hommes et d'animaux conservés par ce procédé gardent parfaitement leur forme, leur couleur et leur souplesse, au point qu'on en peut faire des sections plusieurs années après, soit dans un but scientifique, soit dans un but de justice criminelle. Après ce traitement, la corruption et les odeurs malsaines qui se sont produites, cessent complétement. Le tissu musculaire présente, lorsqu'on le coupe, une condition semblable à celle d'un corps frais. Les préparations soignées des parties de choix, telles que ligaments, poumons, intestins, etc., conservent leur souplesse et leur flexibilité, et les parties creuses peuvent même être gonflées. On peut remuer impunément les parties d'héminoptères, de crustacés et de vers ainsi préparés sans exception. On peut conserver parfaitement, si on le désire, les couleurs des plantes et des animaux. Le liquide préservateur se prépare de la manière suivante : — Dans 3,000 grammes d'eau bouillante, faire dissoudre 100 grammes d'alun, 25 grammes de sel commun, 12 grammes de salpêtre, 60 grammes de potasse et 10 grammes d'acide arsénieux. A 10 quarts de liquide neutre, incolore et inodore, ajouter 4 quarts de glycérine et 1 quart d'alcool méthylique. Le procédé de conservation qui est applicable aux cadavres d'hommes et d'animaux, ainsi qu'aux végétaux, au tout ou aux parties, consiste d'une manière générale, à faire tremper les objets à conserver dans le mélange et à les en imprégner. Si les préparations doivent être conservées à l'état sec, il faut les laisser dans le fluide de six à douze jours, suivant les dimensions, et les faire ensuite sécher à l'air. Les ligaments des squelettes, les muscles, les crustacés, les héminoptères, etc., resteront ainsi mous et flexibles, de façon à leur faire produire en tout temps tous les mouvements désirables....

.... Si l'on veut conserver des animaux plus petits, tels que lézards et grenouilles ou des végétaux, sans changer leurs couleurs, il ne faut pas les faire sécher, mais les laisser dans le liquide. Si les cadavres d'hommes ou de bêtes doivent n'être utilisés dans un but scientifique qu'après un temps considérable, il suffit de les injecter dans le liquide conservateur. Dans ce but j'emploie, suivant la grandeur de l'objet, un litre et demi de liquide pour un enfant de deux ans, et cinq litres pour une grande personne. Les muscles, même après des années, auront l'aspect frais quand on les coupera. Si les corps injectés sont tenus à l'air, ils perdront leur apparence fraîche, et l'épiderme deviendra un peu brun, ce qu'on peut éviter en frottant le corps à l'extérieur avec le liquide et l'enfermant dans une caisse à l'abri de l'air. On recommande la dernière méthode pour les cadavres qui doivent être gardés quelque temps avant d'être ensevelis ; au lieu d'avoir le triste aspect ordinaire, ils auront les traits et les couleurs frais et inaltérés, et ne donneront pas la moindre odeur. — Le traitement peut varier suivant les circonstances, mais la corruption du liquide reste toujours la même.

---

## Recherche du sucre dans les urines.

Par M. Schreiter.

Pour remplacer la liqueur de Fehling, qui, comme on sait, se dépose après quelque temps, M. Schreiter (de Wissembourg) prépare la liqueur suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Salicylate de soude | 1 | gramme. |
| Sulfate de cuivre | 1 | — |
| Soude caustique | 5 | — |
| Eau distillée | 20 | — |

Après filtration, on obtient un liquide bleu clair. En chauffant dans un tube à réaction, le sel cuivrique est déposé et les moindres traces de sucre indiquées par une belle couleur brun rouge. D'après l'auteur, la liqueur se conserve parfaitement. (*Pharm. Zeitung.*)

# PUBLICATIONS NOUVELLES

## Traité de viticulture et d'œnologie

Par M. Ladrey,

Professeur à la Faculté des sciences de Dijon.

*Deuxième édition* (1).

La production et la conservation du vin : telle est la grande question, scrupuleusement étudiée par M. Ladrey.

Inutile d'en faire ressortir l'importance capitale ; chacun sait qu'une bonne part de la fortune publique y est attachée ; chacun devrait savoir qu'elle exige, au plus haut degré, des connaissances multiples dans les sciences physiques, chimiques et naturelles.

Je veux simplement essayer de faire ressortir de l'analyse rapide des deux volumes qui y sont consacrés, le talent avec lequel sont traités les sujets les plus arides en apparence, les plus complexes et parfois les plus délicats ; je désirerais enfin inspirer à d'autres le désir de lire, plume en main, une œuvre aussi soignée, afin qu'ils ressentent au moins une partie du charme que j'ai moi-même éprouvé à cette lecture.

M. Ladrey, dans l'entreprise d'un travail aussi important, s'est exclusivement inspiré du désir de répandre parmi les viticulteurs et les négociants les notions indispensables au perfectionnement de leur instruction professionnelle, « seul moyen d'accroître leur bien-être, et de les prémunir contre les accidents et les désastres. »

Il aurait pu faire étalage d'une vaste érudition dans un sujet qui a inspiré tant de savantes recherches ; il l'a, au contraire, dissimulée à force d'art ; il s'est fait humble pour se faire comprendre de la majorité de ceux à qui il s'adresse ; or, ce n'est pas chose facile que d'exposer ainsi les théories les plus ardues, de façon à les rendre accessibles aux gens du monde.

Un autre écueil à éviter, c'était, en voulant faire de la vulgarisation, d'être trop incomplet, de rester trop terre à terre. Un simple coup d'œil sur les tables de ces deux volumes convaincra bientôt que c'est un des plus beaux et des plus complets ouvrages parus sur la matière.

Les travaux jusqu'ici disséminés dans les *Comptes-rendus* de l'Académie, des sociétés savantes, dans les Mémoires les plus divers, qui ne sont pas à la portée de chacun, sont ici condensés et fidèlement exposés ; c'est une véritable encyclopédie de la vigne, dont la coordination exigeait beaucoup de patience et de sagacité, des connaissances scientifiques infinies comme le sujet lui-même, et peut-être encore, à un plus haut degré, un talent d'écrivain qu'on ne recherche guère ordinairement dans les Mémoires spéciaux.

M. Ladrey a eu le rare bonheur de réunir toutes ces qualités dans deux volumes également importants qui traitent, le premier de la *viticulture*, le second, de *l'œnologie*. Passons-les rapidement en revue.

### 1er VOLUME. — VITICULTURE

Les premiers chapitres sont consacrés à l'étude des cendres de la vigne. Des tableaux d'analyses très-nombreux et bien choisis sont discutés au point de vue de leurs applications ; on est heureux d'en tirer soi-même les conséquences les plus utiles, à la fois avantageuses et pratiques.

Quel est le viticulteur qui sait au juste ce que les diverses parties de la vigne, bois, feuilles, marc, pépins, vin, enlèvent au sol? En est-il beaucoup qui pourraient dire ce que

(1) 2 volumes, de près de 1300 pages, avec nombreuses figures intercalées dans le texte. Paris, 1880, chez Savy, éditeur, boulevard Saint-Germain, 77, Paris.

la vigne prend d'éléments fertilisants à la terre, annuellement et par hectare, comparativement à telle culture de légumineuses ou de céréales? Autant de questions capitales que résout la discussion approfondie de l'analyse des cendres de la vigne.

Veut-on développer le bois ou les fruits, ou bien avancer la maturité, veut-on enfin connaître les causes qui aident à assurer le succès d'une vigne, il n'y a qu'à méditer attentivement les enseignements qui découlent d'analyses exécutées en vue d'élucider ces questions.

Plusieurs chapitres sont consacrés à l'influence et à l'étude du sol des vignobles de France et de l'étranger. Il y a là tout un programme d'études géologiques à faire dans chaque pays, chaque village qui vit de la vigne. M. Ladrey cite judicieusement comme modèle une étude dans ce sens faite par M. Coquand, aidé de magistrats amateurs, sur les vignobles des deux Charentes. Il m'a été donné pendant sept ans de visiter les trois quarts des villages, et même des propriétés citées par M. Coquand, de ramasser les mêmes fossiles dans les neuf étages qu'il propose d'admettre pour représenter le crétacé inférieur et le crétacé supérieur de la Charente ; je puis dire que la résistance apportée de prime abord à la classification de M. Coquand s'évanouit de jour en jour, à ce point que des villages, pauvres il y a trente ans, pourraient littéralement se paver aujourd'hui avec l'or de l'étranger.

Le sol d'une vigne étant connu, quels engrais, quels amendements faut-il apporter? La vigne a-t-elle besoin d'engrais? Autant de sujets examinés avec soin. Les résultats fournis par les engrais de ferme, et par les engrais chimiques dans les cultures expérimentales, sont discutés et conduisent à des conclusions importantes. Avec un peu de patience, par des essais analogues sur de petites surfaces, le viticulteur intelligent, guidé par ces exemples, distinguera bientôt les compositions qu'il doit choisir, les quantités à employer par hectare, l'époque de leur application, et en retirera de précieux enseignements sur les nombreux facteurs qui concourent à assurer une récolte excellente en qualité et en quantité. L'avenir est à ceux qui sauront tenter ces essais avec méthode et en tirer le profit assuré par les déductions rigoureuses de l'expérience.

Viennent ensuite les études optiques nécessaires à l'intelligence de la saccharimétrie polarimétrique. Un vrai tour de force que le chapitre qui exprime en langue usuelle les faits si nombreux sur lesquels repose la construction des saccharimètres actuels.

Un chapitre d'une inévitable aridité est celui qui est consacré à l'ampélographie, branche aussi importante qu'imparfaite de la botanique, mais dont les bases sont jetées aujourd'hui si l'on veut se donner la peine de suivre la marche développée dans ces classifications.

Les nombreuses maladies de la vigne, leurs causes, leurs remèdes sont exposés avec le soin que comporte un sujet si plein d'intérêt. On se convaincra par cette lecture que, trop souvent, c'est par apathie ou par ignorance que l'on ne sait pas se préserver des ravages que l'on pourrait prévoir et conjurer. S'agit-il d'échapper par exemple aux désastres des gelées nocturnes d'avril et de mai? On croit généralement qu'il n'y a rien de mieux à faire qu'à se croiser les bras, comme si le produit, que l'on doit retirer d'un capital tel que la vigne ne méritait pas qu'on lui fasse l'avance de quelques francs et de quelques nuits blanches! Erreur! vous dira M. Ladrey; et avec chiffres à l'appui il démontre sans peine que la part de l'inconnu n'est pas aussi grande que notre fatalisme se complaît à le croire.

Je recommande tout spécialement ces chapitres relatifs à la pathologie de la vigne et aux études météorologiques, à la méditation de ceux qui ne croient qu'aux ancêtres, à ceux qui nient le progrès, à ceux enfin qui ont conservé le culte antique de cette stupide idole qu'on appelle *la routine*. Mais que ceux qui sont réellement les fils de leur siècle continuent à observer scrupuleusement, qu'ils s'habituent à prendre note des dates des phénomènes importants de la vie de ce précieux végétal qui fait une partie de notre richesse nationale, qu'ils ne craignent pas de consulter chaque jour le baromètre et le thermomètre, car cela ne prend pas plus de temps que de jeter un coup d'œil sur une horloge. L'étude complète de la vigne est à ce prix.

Quels beaux programmes à remplir! et que de documents encore à recueillir dans cette enquête perpétuelle de l'homme cherchant à deviner les éléments! Il faut qu'il y ait unité de cette méthode dans l'immense travail qui reste à s'accomplir dans cette voie : je ne saurais mieux faire que de conseiller l'adoption de celle que propose ce livre appelé à hâter la réalisation de grands progrès en faveur de l'industrie viticole.

### 2e VOLUME. — ŒNOLOGIE

La publication de ce second volume a été retardée parce que M. Ladrey a voulu le mettre à la hauteur des découvertes les plus récentes. On n'aura pas perdu pour attendre.

Les travaux entrepris dans ces derniers temps sur la constitution des corps organiques, sur les divers modes de production, par analyse ou par synthèse, sur la nature des ferments, sur l'éthérification, en un mot les travaux de MM. Dumas, Pasteur, Berthelot, Engel, sont fidèlement résumés dans leurs rapports avec la science du vin.

L'œnologie n'est, pour une bonne part, qu'un chapitre de l'histoire des fermentations. Il était dès lors naturel que les fermentations fussent amplement développées. C'est ce qui a été fait.

Je veux laisser à chacun le plaisir d'apprécier avec quelle conscience et avec quelle largeur de vues M. Ladrey a exposé une question à la fois si délicate et si longtemps controversée.

Plus de deux cents pages sont consacrées à cette étude capitale, deux cents pages d'une lecture attrayante et facile comme celle d'un voyage extraordinaire de Jules Verne. On se prend à rêver en assistant à ces évolutions si longtemps réputées mystérieuses, en regardant ces métamorphoses qui se déroulent sous vos yeux comme un spectacle des *Mille et une nuits!*

La fructification des ferments vegétaux, dont on ne connaissait, avant M. Engel, que la reproduction par bourgeonnement; l'origine des ferments, si bien établie aujourd'hui par les minutieuses recherches de M. Pasteur et les brillantes expériences de Tyndall; — la voie féconde dans laquelle M. Pasteur et ses élèves avancent à marches forcées, comme des explorateurs excités par l'approche d'un nouveau monde; la nature des ferments solubles ou pseudo-ferments, leur résistance aux poisons ou à la pression qui tuent les ferments organisés : — Voilà autant de questions qui, en dehors de leur intérêt propre, et par la façon magistrale dont elles sont exposées, captiveront l'attention des plus indifférents.

L'ancienne lutte de l'*hémiorganisme* et de la *panspermie*, la lutte actuelle de la *force vitale* et de *l'affinité* sont exposées avec autant de lucidité que d'impartialité.

Mais si l'on doit souvent garder une prudente réserve, on ne peut d'autres fois s'empêcher de conclure nettement et avec la certitude qu'inspirent aux théories les faits les plus indiscutables.

On n'aime pas à rester en suspens en face de ces questions qui passionnent si noblement la science française, et c'est avec un véritable enthousiasme qu'on se prépare par cette lecture à saluer le triomphe prochain de celui qui, par son acharnement à la recherche de la vérité, jette l'effroi dans l'Académie de médecine et l'admiration dans l'Europe savante.

Mais si le côté que j'appellerai *artistique* de ces treize premiers chapitres est, par sa forme même, du plus vif intérêt, le côté *utilitaire* n'est pas d'un intérêt moindre. On saisit immédiatement les précautions indispensables à observer pendant la fermentation, les soins détaillés que comportent l'établissement des cuveries, la conservation et l'amélioration des vins.

On comprend à merveille la nécessité de savoir faire l'analyse d'un moût ou d'un vin. Il faut reconnaître au moins les proportions de sucre, d'acide et d'eau dans les moûts; les proportions d'alcool, d'acide, d'extrait et d'eau dans les vins.

Toutes ces analyses spéciales, malheureusement trop peu connues, ne constituent pas de simples curiosités comme pourraient le supposer des esprits superficiels; mais elles

entrainent avec elles des conséquences du plus haut intérêt en vue de la conservation et de l'amélioration des vins. Aussi sont-elles minutieusement décrites.

Le sucrage des moûts, le vinage, la seconde fermentation du marc par addition du sucre, sont des opérations licites dans les limites assignées par M. Ladrey et qui se généraliseront davantage encore le jour où nos représentants, faisant le second pas nécessaire dans la diminution de l'impôt du sucre, aboliront nettement la prime accordée à la raffinerie et ne permettront plus cette étrange absurdité économique qui consiste à faire payer, en France, 150 francs, ce que l'on en exporte à moitié prix ; qui force, en outre, le producteur à faire du sucre impur, pour permettre au raffineur d'user d'un injustifiable privilége et d'exercer une industrie qui deviendra bientôt inutile avec les perfectionnements incessants de la fabrication.

L'emploi judicieux du sucre de première qualité, tel qu'il est prescrit dans cet ouvrage, c'est-à-dire après l'analyse d'un moût, constituera une opération avantageuse et mettra un terme aux déboires inévitables « que l'on met parfois sur le compte des méthodes et qui ne doivent être attribués qu'à l'ignorance, quand ils ne sont pas dus à l'amour du gain et à la mauvaise foi ».

La formation des éthers dans le vin, l'influence de la température, de la durée, des quantités relatives d'acide et d'alcool, le développement du bouquet des vins, la pasteurisation, les maladies des vins, leurs causes et leurs remèdes, forment autant de chapitres dont le titre seul, étant données la notoriété et la compétence de M. Ladrey, montre suffisamment l'importance.

Je livre à la méditation des viticulteurs ces paroles si pleines de bon sens :

« La crise qui, depuis quelques années, pèse si lourdement sur certains vignobles et menace de s'étendre encore davantage, fera mieux sentir la nécessité d'une instruction plus sérieuse sur toutes les questions qui se rapportent à la culture de la vigne et à la préparation des vins ; et, comme nous en avons déjà été témoins dans des conditions analogues, d'un mal extrême et sans précédents pourront naître une régénération et une amélioration que nous aurions vainement attendue de la continuation d'une prospérité toujours croissante et que rien ne semblait devoir arrêter. »

L'œuvre de M. Ladrey est, au premier chef, une de celles qui doivent aider à acquérir cette instruction plus sérieuse ; et si cette publication est un véritable bienfait pour tous les pays viticoles, c'est tout à la fois un bienfait et un honneur pour la Bourgogne.

Adrien Bernard,
Professeur de chimie à l'École de Cluny.

*Cluny, 27 juillet 1880.*

---

**Eine neue form elektrischer Abstossung** ; von docteur Eug. Goldstein.

Berlin, 1880. J. Springer.

Dans ce volume, M. Goldstein a exposé les résultats de ses recherches sur la décharge électrique dans les gaz, recherches commencées il y a huit ans et encouragées à plusieurs reprises par l'Académie des sciences de Berlin. Quelques-uns des résultats avaient été déjà publiés en 1876. L'auteur a découvert ce qu'il appelle une *nouvelle forme de la répulsion électrique*, en faisant une étude approfondie des phénomènes que présente la lumière du pôle négatif, lorsqu'on fait passer la décharge d'une bobine d'induction dans un gaz raréfié. Cette lumière se compose toujours d'une première couche de couleur jaune chamois, puis de trois couches bleues ; quand la pression tombe au-dessous de 1 millimètre, la lumière négative peut s'étaler bien au delà du pôle positif, surtout lorsqu'on rapproche ce dernier du pôle négatif jusqu'à faire disparaitre la lumière positive, qui est gênante pour l'observation. La radiation lumineuse qui émane d'un élément de la surface du pôle négatif est, en général, sensiblement normale à cet élément, comme on peut le démontrer par l'étude de la phosphorescence qu'elle excite dans la paroi de verre du tube ; mais cette loi est en défaut pour les éléments du contour de la surface lumineuse, lesquels

rayonnent dans tous les sens. Lorsqu'on remplace l'électrode négative par deux électrodes juxtaposées, on voit apparaître sur la paroi phosphorescente deux plaques noires, à contours bien définis, qui répondent exactement aux contours de la seconde couche (première couche bleu) de la lumière négative qui émane de chacune des deux électrodes. Ces plaques sont comme les ombres portées par les couches bleues des deux pointes mais ce ne sont pas des ombres dans le sens ordinaire du mot, car elles sont produites par une *déflexion* que les radiations de chaque pointe éprouvent en rencontrant la gaîne bleue de l'autre pointe.

Cette conclusion a été corroborée par d'autres expériences qui prouvent que le rayon ainsi dévié par une sorte de répulsion est en même temps étalé en éventail. Le pôle positif ne paraît jouer aucun rôle dans ces phénomènes. Nous ne pouvons entrer ici dans le détail de ces expériences délicates et compliquées. Qu'il nous suffise de dire, d'après M. Goldstein, la déflexion observée par lui ne peut s'expliquer ni par les chocs mécaniques des molécules pondérables, ni par une répulsion électrostatique ou électrodynamique ordinaire. Il cherche aussi à réfuter les hypothèses qui ont été émises par M. Crookes pour rendre compte de quelques phénomènes d'une nature analogue.

---

**Alcune Notizie sull'Indaco alle Esposizioni mondiali**; Par M. Joseph Arnaudon. — Turin.

**Sui legni concianti ed in particolar modo del legno di quebracho, aspidosperma sp. O. Loxopterigium Lorentin gris**; par M. Joseph Arnaudon.

---

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

**De l'analyse immédiate**; par M. Léon Garnier, licencié ès sciences physiques, docteur en médecine. — Paris, 1880, grand in-8°, de 70 pages. — Prix : 2 francs.

**Influence exercée sur les réactions chimiques par les agents physiques autres que la chaleur**; par M. P. Carles, docteur en médecine. Paris, 1880, grand in-8°, de 144 pages. — Prix : 3 fr. 50.

**Les systèmes d'évacuations des eaux et immondices d'une ville**; par M. le docteur Van Overbeck, de Meyer, professeur d'hygiène à l'Université d'Utrecht. — Paris, 1880, in-8°, de 100 pages. — Prix : 2 fr. 50.

---

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

**Botanique cryptogamique, pharmaco-médicale**; programme raisonné d'un cours professé à l'École supérieure de pharmacie de Paris; par Léon Marchand, professeur agrégé, chargé du cours de Botanique cryptogamique à l'École supérieure de pharmacie de Paris. — Premier fascicule : *Introduction à l'étude des cryptogames*. — 1 vol. grand in-8°, avec 30 figures dans le texte. — Prix : 4 francs.

---

# PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

## Sulfures de chrome.

D'après M. Grœger, un mélange d'oxyde hydraté et de soufre, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, fournit un sulfure de chrome $Cr^3S^4$. En traitant de la même manière les corps appelés chromites (combinaison du sesquioxyde de chrome avec les oxydes métalliques), on obtient des sulfures correspondants. Dans sa communication faite à l'Académie de Vienne, M. Grœger cite les sulfures $ZnCr^2S^4$, $FeCr^2S^4$, $MnCr^2S^4$ comme ayant été préparés par lui suivant ce procédé. Tous ces sulfures sont insolubles dans l'acide chlorhydrique; dans l'acide nitrique, ils se dissolvent en s'oxydant.

### Dosage volumétrique du bismuth.

M. Kuhara utilise à cet effet les propriétés suivantes du bismuth et de l'acide arsénique : le bismuth, en solution de nitrate acide, est précipité par l'acide arsénique. L'acide arsénique, en présence d'acide acétique, est précipité, par l'acétate d'urane, à l'état d'arséniate d'urane. Par conséquent, à la solution du sel de bismuth renfermant de l'acide nitrique libre, on ajoute une solution d'arséniate de soude en léger excès, puis, sans chauffer, on agite avec soin et on laisse reposer. Au bout de quelque temps, on alcalinise faiblement par l'ammoniaque, puis on acidule légèrement par l'acide acétique et l'on ajoute de la solution d'urane jusqu'à ce que le ferrocyanure de potassium puisse provoquer dans la liqueur une coloration brune. (*Chem. News*, *41*, *153*.)

### Réaction remarquable entre le chlorure d'étain et le chlorate de potasse.

On prend 2 parties de chlorure d'étain finement pulvérisé et 1 partie de chlorate de potasse également en poudre et l'on mêle les deux substances dans un mortier de porcelaine. En peu d'instants, la masse s'échauffe très-fortement; il s'échappe une grande quantité de vapeur d'eau mélangée d'acide chloreux, et il reste une masse blanc jaunâtre qui, dissoute dans l'eau bouillante, donne, en se refroidissant, du perchlorate de potasse en magnifiques cristaux micacés qui se déposent au fond du vase. Le liquide laiteux, qui surnage, ne renferme que du chlorure de potassium et de l'oxychlorure d'étain. (*Polyt. Notizbl.*, *35*, *96*.)

### Erratum pour une expression impropre.

Dans notre article sur les substances alimentaires, paru en juillet dernier, page 713, ligne 7, en descendant, le traducteur a rendu le mot allemand *bedenklich* par l'expression *dangereux*. Or, dangereux a sa signification représentée, en allemand, par *gefærlich*.

Nos lecteurs devront donc, au lieu de : « A part le soufrage des tonneaux, tous les moyens de conservation, tels que l'acide salicylique et autres analogues, sont DANGEREUX. » Lire la même phrase, mais lui substituer le mot : sont A RÉSERVER.

La correction, comme on voit, est importante et elle devait être signalée. D^r Q.

## LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

### Quatrième liste.

MM. ARNAUDON (Joseph), professeur de chimie et de minéralogie à l'Institut industriel de Turin, l'un des trois fondateurs de la Société chimique de Paris, etc., etc.
GATINE, chimiste.
GILBERT (Émile), pharmacien à Moulins.
MENIER frères, membres de la Société d'encouragement (2 exemplaires).
PELLET, chimiste de la Société Fives-Lille.
SCHMIDT (Ed.), pharmacien à Montreux.

*Le Propriétaire-Gérant :* D^r QUESNEVILLE.

10296 PARIS. — Typographie de V^es RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

466e Livraison. OCTOBRE Année 1880

## SOMMAIRE

# LES TRACÉS GÉOLOGIQUES DU CANAL INTEROCÉANIQUE

## A TRAVERS LE NICARAGUA (1).

Par M. A. Schiffmann.

Depuis cinquante ans que la question du canal interocéanique a été posée, sans être résolue, c'est par douzaines que l'on peut compter les projets de tracés sur des points différents de l'isthme américain.

Chose étrange ! Dans un temps où tout se fait, se règle et se gouverne par la science, seul, le choix de l'emplacement de cette œuvre gigantesque semble se soustraire à ce régulateur universel.

Au Congrès international réuni à Paris l'an passé, sous la présidence de M. de Lesseps, il a été fait, par les hommes les plus compétents des deux mondes, une revue, une comparaison, une appréciation des différents systèmes proposés. Dans cette espèce de concours général, tout a été examiné, pesé et jugé : dispositions techniques, évaluations économiques, sécurité des transports, stabilité des travaux, avantages des transactions commerciales; un seul témoignage n'a pas été invoqué, c'est celui de la Nature, cet ingénieur suprême, qui, par un travail incessant, éternel, a marqué de ses empreintes et jalonné à sa façon la direction à suivre pour réunir les deux Océans.

Cet oubli ou ce dédain des enseignements naturels a laissé la décision du Congrès accessible à la critique. On aurait voulu savoir pourquoi tel tracé était préférable à tel autre. Sans doute l'estimation métrique comparée des terrassements à faire et des maçonneries à construire est un renseignement : mais il a été contesté; ce sont les principales opérations que l'entreprise comporte : mais ce sont de simples multiplications dont les facteurs sont invérifiables pour la totalité des actionnaires futurs. Chacun des promoteurs, tous également passionnés, stimulé par la gloire à conquérir et par son intérêt particulier, s'est efforcé, naturellement, de faire triompher son tracé, en le présentant sous les dehors les plus favorables, avec le minimum d'obstacles à vaincre. N'est-il pas à craindre que ces considérations les aient entraînés quelque peu à s'écarter de la réalité? Ces affirmations des uns, contredites par les autres, sont-elles de nature à résoudre la difficulté principale, qui est la formation du capital? Ces divisions et ces luttes peuvent-elles inspirer la confiance? N'a-t-on pas été jusqu'à dire, déjà, que le choix du Congrès a été déterminé moins par le résultat d'études complètes que par l'influence qu'exerce sur les esprits un nom illustre entre tous dans ces sortes de questions.

Les discussions qui ont eu lieu rappellent les disputes entre fanatiques. On ne s'entend que sur un point : la nécessité du percement de l'isthme; mais tandis que MM. Wyse et Selfridge, de Gogorza et de Puydt, etc., crient Darien, MM. Lull, Blanchet et Ménocal répondent Nicaragua. Au milieu de ces affirmations et contradictions, lancées avec parfaite bonne foi, le public n'a aucun guide, aucun moyen de discerner la vérité.

Le canal doit être le complément du travail et des efforts de la Nature. Il ne sera entrepris que quand un accord général existera sur le tracé définitif, quand les Américains, les Anglais et les Français conviendront qu'il n'est économiquement possible qu'en un point déterminé, unique et non en un autre. La divergence d'opinions sur une question essen-

(1) Cet article, qui sort des questions habituelles traitées par notre Journal, a sa raison d'être dans notre Recueil. Nous rappellerons, en effet, qu'en 1840, *La Revue scientifique* fondée par nous et qui a précédé le *Moniteur scientifique*, a traité le même sujet, dans un grand article de *Physique du globe*. Ce fut feu Binet de Sainte-Preuve, professeur de mathématiques spéciales, qui, sous l'inspiration de l'éminent Saigey, étudiait dans notre Journal l'importante question du niveau des mers. Il est curieux, à quarante ans de distance, de lire aujourd'hui les articles consacrés l'un à l'isthme de Panama et l'autre au canal de Suez. On les trouvera dans notre ancienne *Revue scientifique*, tome II, 1840, pages 69 et 392. Dr Q.

tiellement positive, dont les bases immuables peuvent être facilement explorées, étudiées, comparées et vérifiées, est la preuve sans réplique que les études sont incomplètes, que la question n'est pas mûre. C'est en vain qu'on obtiendra, ici ou là, les concessions les plus avantageuses : c'est la moindre des choses; nul ne sera tenté de collaborer, de contribuer de ses deniers à la construction d'une nouvelle tour de Babel, parce que sous les promesses les plus pompeuses, sous les assertions les plus encourageantes, on soupçonnera un intérêt personnel chez les promoteurs les plus honorables.

Rien de plus n'est démontré jusqu'ici que la praticabilité du canal dans l'isthme; mais sur quel point des 300 lieues qu'il comporte faudra-t-il l'entreprendre ? où est la dépression la plus accentuée ? C'est là le vrai problème à résoudre.

On dit que pour les géologues la Terre est un livre où ils lisent facilement l'histoire de sa formation et de ses révolutions et ils ont dédaigné d'en consulter à Nicaragua une des plus belles pages. M. de Humboldt, lui-même, le grand savant, n'a fait qu'en longer les côtes. C'est sur la foi de voyageurs intéressés, les uns à la réussite d'un projet de chemin de fer, les autres à celle d'un canal que l'on a eu quelques descriptions de ce curieux pays. Ni ses lacs splendides, si étrangement placés *au sommet du système orographique*, ni ses cônes volcaniques fumants qui ont bouleversé le sol et le font trembler encore : rien n'a eu le pouvoir de les y attirer. On dirait qu'ils recherchent non les choses vraiment intéressantes, mais les difficultés et les obstacles. Les hauteurs, surtout, paraissent exercer sur eux, comme sur les masses, une véritable attraction. C'est pourquoi le Popocatepelt, le Chimborazo et toutes les énormes gibbosités immuables, inhabitées, ne présentant qu'un intérêt relativement négatif; sont décrites minutieusement, pendant que l'Amérique centrale, mille fois plus intéressante et curieuse à tous les points de vue, mais facilement explorable, est restée, scientifiquement, à peu près inconnue.

J'ai eu la curiosité, l'indiscrétion d'ouvrir ce livre à la page du Nicaragua et de chercher à la comprendre. Elle m'a paru si intéressante, si caractéristique et si lucide, si importante, surtout au point de vue technique de la question du canal, que, surmontant l'effroi que l'incompétence me donne, j'ose aujourd'hui écrire ce que j'en ai compris. C'est un essai sans prétention où j'ai fait entrer exclusivement les choses que j'ai vues, qui sont palpables, matérielles, irrécusables, que j'ai constatées cent fois dans mes voyages, pendant quinze années de séjour dans l'Amérique centrale. Je me suis assuré que les conséquences qui s'en déduisent ou les hypothèses géologiques auxquelles elles conduisent ne s'écartent pas des principes acceptés.

Si ces phénomènes inaperçus jusqu'ici, dont je crois prouver l'existence, pouvaient attirer l'attention et le contrôle de quelque savant géologue, j'aurais atteint mon but, absolument désintéressé, puisque, malgré la démonstration géologique de la praticabilité du canal dans l'isthme, sur une douzaine de points divers, j'estime que les Français doivent en laisser l'exécution aux Américains jaloux. Il y a assez de travaux en France qui les intéressent plus directement, où leurs capitaux trouveront un rendement plus rémunérateur, moins éventuel et dont l'exécution et les résultats contribueraient davantage à la fortune publique. Ce drainage inconnu, incalculable, — hors France, — de millions français, pour une œuvre dix fois plus utile aux autres qu'à nous-mêmes, serait une pure opération de dupes. C'est encore une de ces expéditions lointaines qui porte dans ses flancs des complications politiques redoutables et qui, sous tous les rapports, serait plus désastreuse que celle du Mexique.

## I

### DES CAUSES PROBABLES DE LA FORMATION DE L'ISTHME AMÉRICAIN

Quelque idée que l'on se fasse de l'ordre ou du désordre qui règne dans la Nature, on ne peut se défendre de l'admirer. Depuis le puceron jusqu'à l'homme, dans le plus petit brin d'herbe comme dans le géant des forêts vierges, on reconnaît des organes merveilleux, compliqués, indispensables, qui maintiennent et alimentent la vie des êtres. Des lois mystérieuses, insondables le plus souvent dans leurs causes, président à toutes les fonc-

tions des corps dont *l'essence* échappe aux investigations les plus ingénieuses de la science. Mais si, dans cette recherche, elle est souvent condamnée aux hypothèses, elle exerce sa puissance avec assurance dans le domaine des effets immédiats.

Quand on contemple ces immenses plaines liquides qui enveloppent les terres et par lesquelles, dans ses maisons flottantes qu'un autre élément semble animer, l'homme se porte de l'un à l'autre hémisphère; puis ces fleuves aux larges embouchures et leurs ramifications innombrables qui, depuis les plus lointaines contrées, se creusent des niveaux accessibles, on ne peut se défendre de cette pensée qu'en dehors de ses merveilleuses propriétés, indispensables à la vie, cet élément a été disposé pour enseigner à l'homme ses voies naturelles de transports, de même que, dans les échancrures abritées et taillées dans les continents, la Nature lui signale ses refuges et ses ports.

Mais où elle semble accuser le plus fortement cette indication, ce but intentionnel, c'est dans la division des grands continents par les singulières et grandioses démarcations de la mer. Est-il possible, par exemple, d'attribuer au hasard la formation des deux méditerranées qui, dans l'isthme de Suez, relient deux océans qu'un large continent sépare? Ce golfe arabique étroit qui s'allonge pendant des centaines de lieues, dans une direction rectiligne, ne semble-t-il pas n'avoir d'autre but que de joindre la longue et étroite Méditerranée qui, d'un point opposé, s'étend dans la même direction? Est-ce une simple coïncidence, aussi aveugle qu'étrange, qui, de deux points contraires, a dirigé ces deux crevasses l'une vers l'autre? Ne serait-on pas tenté de croire plutôt qu'une intelligence avait conçu cette route naturelle, que des lois inconnues l'avaient exécutée et qui aurait été, depuis, obstruée?

Dans l'isthme d'Amérique, l'indication, quoique d'un autre genre, est tout aussi tranchée : c'est la disparition presque totale du continent sous la mer des Antilles qui a préparé et indiqué la route entre les deux océans. C'est du moins l'opinion de la généralité des géologues que cette mer est le résultat d'un affaissement. De la presqu'île de la Floride à l'île de Trinitad, il y a une succession d'îles alignées, — les grandes et les petites Antilles, — qui paraissent être les crêtes d'une cordilière disparue. Elles semblent indiquer la continuation brisée des monts Alléganys. C'est sans doute l'ancienne limite d'un continent plus régulier abimé, disloqué dans une catastrophe ou par suite d'une série de mouvements du sol. Les longueurs respectives de ces îles, ainsi que les chaînons qui les composent, présentent une direction unique. Sur une sphère de petite dimension, ces aspérités rapprochées, représentées par des points, semblent se toucher et dessinent clairement des chaînons séparés par des détroits.

En parcourant ces parages en bateau à vapeur, par un beau temps, il n'est pas rare que l'on aperçoive à l'horizon, baignée dans les vapeurs diaphanes, la silhouette de l'île qu'on a passé et celle de l'île qu'on va longer. La presqu'île de Yucatan s'avance vers la Jamaïque, qui paraît en être la continuation : c'est un autre chaînon disloqué. Quand on pénètre dans le golfe de Paria par les bouches du Dragon, on peut compter à babord, sur la cassure nette de l'île de Trinidad les couches stratifiées, et, à tribord, sur la pointe de Paria, d'autres couches identiques. Les unes et les autres ont une concordance parfaite par le nombre et l'épaisseur. Si, par impossible, une puissance pouvait rapprocher ces deux montagnes d'un aspect absolument pareil, elles s'ajusteraient absolument. N'est-il pas probable que, sous l'onde qui les sépare, le tronçon qui manque s'est englouti?

Quand on va, par terre, de Yaguaraparo, qui est au fond du golfe Paria, à Rio-Caribes, sur le golfe de Cariaco, on traverse cette longue presqu'île qui aboutit aux bouches du Dragon. A un moment donné, les guides vous font remarquer le pas des mules résonnant sur des cavités. On croit que la baie de Cariaco est en communication, par une mer souterraine, avec celle de Paria. La presqu'île, intacte, serait suspendue sur des gouffres. Sans rappeler, après tant d'autres, ce que Platon a dit de l'Atlantide disparue, tous les historiens de Christophe Colomb ont relaté que les Indiens racontèrent à l'illustre *découvreur*, quand il aborda ces parages, qu'à la suite d'un grand tremblement de terre la mer avait envahi la terre : d'où le golfe Cariaco. L'événement était récent. Ils en étaient encore attérés. Il est bien connu que les îles Sainte-Marguerite et Curaçao ont été séparées du

continent par un affaissement.

Toute la paléontologie, la faune et les fossiles de ces îles présentent les caractères remarqués sur le continent et attestent qu'elles appartinrent au continent.

Je ne m'étendrai pas davantage sur une démonstration souvent faite. J'ai voulu rappeler les signes les plus frappants d'un affaissement, ceux qui ne peuvent échapper à l'observateur le plus indifférent. Que si l'on objecte que la structure sédimentaire de ces îles indique bien plutôt un soulèvement, la science ne s'y oppose pas; elle répond que soulèvement et affaissement, c'est tout un, — ce qui a la faculté d'être soulevé, ayant aussi celle d'être abaissé.

Dans l'éternité du passé, ces mouvements contraires ont dû se produire plusieurs fois, et, dans l'éternité future, ils se reproduiront sans doute encore. L'immobilité dans l'étendue n'existe pas plus que le temps dans l'éternité.

L'objection prouverait simplement un affaissement postérieur à un soulèvement, un affaissement incomplet, qui pourra se compléter dans l'infini déroulement des siècles, ce qui veut dire : demain.

Quoi qu'il en soit, l'immense brèche, presque totale, existe, partageant en deux parties égales le continent américain. On dirait les deux *plateaux* équilibrés d'une balance gigantesque. Même configuration géographique : sur l'un et sur l'autre coulent les plus grands fleuves, et si, au nord, les vents soulèvent les vagues des grands lacs, au sud, les hautes herbes des pampas ondulent sous les mêmes efforts. L'Amérique centrale est le *pivot* et le mince *fléau* devant lesquels, sur le *socle* des eaux et sous forme d'îles, sont épars les *poids*, des plus petits jusqu'aux plus grands, dans l'étendue de la mer des Antilles.

Il importe peu pour ma thèse, — on le verra plus tard, — que l'affaissement des Antilles soit accepté ou rejeté. En effet, que ces îles et l'isthme américain soient les crêtes émergeantes d'une portion du continent submergé; que ces masses éparses soient le produit d'un soulèvement avorté, ou, plus radicalement encore, que de tout temps, en l'état, cet ensemble ait existé : les îles, l'immense brèche et l'isthme étroit qui la limite existent, indiquant, sans conteste, sur un espace de 300 lieues, les routes possibles du canal. Cependant, dans l'hypothèse de l'affaissement, la configuration tourmentée de l'isthme américain apparaît en pleine lumière. On comprend, — sans la puissante intervention des volcans, si nombreux dans l'isthme, — que cette lisière étroite, étant la limite occidentale de la mer des Antilles, a dû être affectée par le mouvement qui a créé celle-ci. D'où les nombreuses dépressions que l'on remarque sur son étendue et qui cessent dès que la cordillère isthmique n'est plus limite de la susdite mer : au nord, par le relèvement du plateau du Mexique; au sud, par la base rocheuse qui porte le Chimborazo. On comprend encore que les dépressions de Téhuantépec, de Panama et de Darien semblent être les prolongements avortés de trois grands golfes. Et ce sont, ce me semble, des indications frappantes de l'action, sur l'isthme, de l'affaissement continental qui a formé la mer des Antilles.

L'isthme de Suez est situé à une distance à peu près égale des deux Océans d'où se détachent les deux Méditerranées, qui l'ont formé entre leurs extrémités. Il est comme l'obstruction d'une crevasse antérieure, unique, proportionnée au volume des blocs qu'elle a séparés. Les deux Océans semblent, en quelque sorte, par ces deux mers inférieures, avoir exercé une action égale dans la formation de cette coupure naturelle : je veux dire que l'Océan Atlantique a empiété sur le continent par la mer Méditerranée, de la même façon que l'Océan des Indes par la mer Rouge, collaborant ainsi ensemble à la coupure du vieux continent.

Dans l'isthme d'Amérique, il n'en est pas ainsi. Ce seuil est la continuation du relief qui, du cap Horn à la mer Glaciale, est la bordure régulière et très-rapprochée du Pacifique. Il constitue, avec ses échelons latéraux et la bande d'alluvions récentes déposées sur la côte Atlantique, le territoire entier de l'Amérique centrale. Le mouvement, venu de l'Atlantique seulement, a laissé debout cette arête, non sans lui avoir imprimé les dépressions que nous avons signalées.

Il est naturel de concevoir que Nicaragua, précisément situé dans l'axe de ce grand

mouvement, dut en être particulièrement affecté, ou, tout au moins, qu'il ait pu se produire dans son sol un phénomène semblable. En effet, là, sur deux points, la cordillère principale a disparu. Il ne reste que ses échelons latéraux, échancrés et déprimés par des phénomènes géologiques d'une autre nature. La cordillère est remplacée par la baie de Fonséca, par les grands lacs de Nicaragua et Managua, au milieu desquels s'élèvent, jalons éternels, des cônes volcaniques isolés et des tronçons intacts de la cordillère brisée.

Enfin, pour comprendre clairement cette singulière et curieuse topographie, que l'on admette un instant l'affaissement qui eût produit la mer des Antilles et qu'on lui suppose un surplus d'intensité de 60 mètres, et la moitié au moins de ce pays serait sous l'eau salée ; une mer intérieure de 100 lieues de long en occuperait le centre, de la grande vallée du rio San-Juan, sur l'Atlantique, à l'Estero-Réal, sur le Pacifique ; l'isthme de Rivas, qui est l'échelon latéral occidental de la cordillère absente, — entre le lac de Nicaragua et le Pacifique, — serait divisé en trois îles, entre lesquelles *le canal interocéanique à niveau* naturel déboucherait d'emblée dans l'Océan Pacifique.

M. Lyéel dit, dans ses *Principes,* que l'on rencontre dans la mer des Antilles des coquillages d'espèces qui vivent actuellement dans l'Océan Pacifique, et que c'est là une preuve qu'une communication entre les deux Océans a existé par l'isthme de Panama. N'est-il pas évident que cette communication a pu avoir lieu d'une manière plus certaine ou, tout au moins, plus durable, par la grande vallée du Nicaragua ? Dans la succession lente des mouvements qui auraient, dans un cas, soulevé l'isthme sur les eaux, les barrières de Panama, de Téhuantépec et de Darien avaient, depuis longtemps, fermé cette communication, alors que les deux Océans baignaient encore les crêtes émergeantes de la grande vallée du Nicaragua.

## II

### UNE CORDILLÈRE UNIQUE BRISÉE A NICARAGUA

Quand le navigateur, heureusement échappé aux tempêtes du cap Horn ou aux calmes parfois désespérants du détroit de Magellan, met le cap sur le nord pour aller en Californie, il est frappé de la constante uniformité que présente cette immense côte de 3000 lieues. En aspirant, le matin, les fraîches et caressantes brises qui soufflent de la terre, et, le soir, celles qui s'élèvent des profondeurs de l'Océan Pacifique, — effets éternels de dilatation et de rayonnement, — il perçoit toujours, du côté babord, à une distance très-rapprochée, régulière et constante, l'énorme boursoufflure de la cordillère des Andes. On dirait le gigantesque cadre d'une glace encore plus gigantesque. Quelquefois, des reliefs inférieurs, semblables à des moulures, s'en vont, s'étageant, se perdre et se confondre vers le faîte, et les volcans, se succédant sans cesse sur cette immense étendue, — à cheval sur l'arête ou émergeants de ses flancs, — élèvent leurs cônes altiers jusqu'au delà des nuages. Ici, c'est l'éblouissement des neiges qui les couronnent; là, c'est l'aspect dur et martial des dernières coulées de lave ; tantôt ces masses dénudées paraissent dorées sous le soleil, et tantôt elles reflètent les tons sombres et noirs de la forêt vierge qui les recouvre.

On éprouve, à la longue, une espèce de lassitude à rencontrer toujours, bornant l'horizon, cette silhouette monotone. On voudrait la voir disparaître, au moins pendant un jour, dût-elle être remplacée par un désert de sable ; la contourner, la traverser par quelques-unes de ces échancrures, golfes profonds qui, ailleurs, pénètrent dans les continents. Mais on ne rencontre là que des criques sans importance, qui mordent seulement le premier gradin, dont le faible relief se confond, de loin, avec le niveau de l'Océan. Pas un fleuve important ne descend vers ces rivages, et les nuages même, que les vents alizés amoncellent et chassent sur l'Atlantique, arrêtés par cette formidable barrière, crèvent au delà, inondant les immenses bassins des Amazones, de l'Orénoque et du Panama, alors que le versant du Pacifique, étroit et toujours serein, ne reçoit presque pas de pluie.

Ce n'est qu'après avoir traversé la ligne équatoriale, en arrivant en face de la mer des

Antilles, que l'élévation constante de la chaîne fléchit tout à coup, mais ne disparaît pas. Il faut être prévenu qu'il existe des dépressions et des coupures sur cette longueur de 300 lieues pour les apercevoir. C'est qu'entre elles, il est resté des tronçons intacts qui sont exactement dans la direction générale de la chaîne, — toujours à proximité régulière du Pacifique, — qui présentent la même apparence volcanique et la même constitution minéralogique. Ces cols étroits, que la montagne domine, ne brisent pas le caractère d'ensemble qu'elle affecte, et à Nicaragua où, remplacée par des lacs, elle a disparu tout à fait, il reste, dans l'alignement, des volcans isolés et des roches sans cohésion, amoncelées, qui attestent l'existence de profondes et terribles révolutions.

Après Téhuantépec, sur l'hémisphère septentrional, la cordillère unique reprend son élévation régulière, — flanquée des volcans caractéristiques, — avec le plateau du Mexique et les montagnes Rocheuses, jusqu'à la mer Glaciale.

Les savants ont constaté sur tous les points de cette étendue des caractères géologiques identiques. Qu'ils aient pratiqué leurs fouilles sur le plateau d'Anahuac ou dans les ravins des montagnes Rocheuses; que ce soit sur le massif proprement dit des Andes ou sur les tronçons disloqués du Centre-Amérique, ils ont toujours rencontré des filons de métaux précieux, des couches de stratification pareille, des assises de roches ignées de même nature; partout, enfin, la même constitution minéralogique.

C'est vraiment une chose extraordinaire que la continuité régulière de cette cordillère homogène à travers la moitié du globe, dressée comme une muraille sur le bord des profondeurs de l'Océan Pacifique.

Quand on traite de déterminer la hauteur de ces aspérités par rapport à l'étendue générale, on a coutume de considérer les mers comme le niveau du globe au-dessus duquel tout est relief. Mesurée sur cette superficie conventionnelle, il résulte que leur élévation est réellement insensible, bien qu'elle nous paraisse cependant colossale. Mais si l'on faisait abstraction de l'élément liquide qui, dans le problème des formations géologiques, joue plutôt le rôle d'un réactif que d'un élément statique; si, pour déterminer ces aspérités, on ne se basait que sur la croûte véritablement, purement solide; si, en un mot, on se figure le bassin de l'Océan Pacifique sans eau et que de ses profondeurs solides, inconnues, on mesure le relief qui le couronne a l'orient, il acquerrait, par sa hauteur géologique véritable, une magnitude imposante. On verrait, sans doute, nettement dessiné, qu'une prolongation sous-marine relie par les pôles cette chaîne gigantesque aux chaînes de l'autre hémisphère et que cette charpente, une, entière, était nécessaire aux fins de la Nature.

Quoi qu'il en soit et telle qu'elle est, on ne peut se défendre, en la contemplant, de la pensée qu'elle est le résultat d'un effort unique, qu'elle a surgi d'ensemble par suite d'une même loi et qu'à l'origine, elle a dû émerger, sur le niveau des eaux, sans la moindre solution de continuité. Telle a été, du moins, l'opinion qu'ont formulée le plus grand nombre des savants.

Quelques autres, cependant, ont contesté cette formation d'ensemble et ont cru devoir diviser ce système orographique en un grand nombre de tronçons, émergeants à des époques distinctes, dont les plus importants seraient celui de l'Amérique méridionale et celui de l'Amérique septentrionale. Ils s'appuient sur ce fait, — qui refuserait aux forces souterraines le pouvoir d'agir en ligne courbe, — que si l'on prolonge les directions respectives de ces deux tronçons, ces lignes ne se coupent en aucun point, ni n'établissent un parallélisme nécessaire. De même la direction des tronçons de l'Amérique centrale, — rectilignes entre eux, — ne correspondrait pas à la chaîne unique générale, ni parallèlement, ni *rectilignement*.

En vérité, cette théorie de la ligne droite et du parallélisme, par laquelle on assignerait un âge à la formation des montagnes, ne donne pas satisfaction à l'entendement. Elle me paraît une base puérile démentie par les faits, partout, sur laquelle on ne peut appuyer d'aussi grands résultats. L'âge, d'ailleurs, dans les choses éternelles, n'ajoute rien à leur connaissance. Le passé, le présent et le futur, en géologie, ne font qu'un. Quelque durée que l'on assigne à ces temps, elle se fond et confond en une seule période, qui est la vie,

le mouvement, l'existence. J'entends dire ainsi qu'il importe peu, par exemple, que les ramifications multiples des Pyrénées ou des Alpes se fussent soulevées les unes après les autres : leur formation totale appartiendrait quand même à une cause unique et aurait eu lieu à une même époque géologique. De même qu'il existe des mouvements vertigineux au milieu desquels nous ressentons l'impression de la stabilité absolue; des vitesses simultanées, dans tous les sens, incomparables, qui nous emportent dans l'espace sans produire le moindre effet sur nos sens : de même il en est d'autres dont la lenteur est incalculable et qui, dans un ou plusieurs siècles, parcourent un espace de quelques centimètres, espèce de cycle dans lequel les siècles ne peuvent compter ni pour des minutes, ni pour des secondes; tels sont les mouvements géologiques.

L'affaissement qui a produit la mer des Antilles, la dislocation de la cordillère sur le point précis et exclusif où elle est *la limite* de cette mer, sont peut-être des effets corrélatifs d'une cause encore en action. Les tremblements de terre qui ébranlent le sol et renversent les villes, les *rétombos* qui détonnent dans les profondeurs et les fréquentes éruptions qui, de loin en loin, désolent cette région, dénoncent la puissance active des forces souterraines et la fragilité, sur ce point, de l'écorce terrestre. Il ne manque peut-être à ces secousses incessantes que quelques degrés d'intensité pour achever l'œuvre que la Nature semble s'être proposée : de partager le continent en brisant la dernière résistance que la cordillère, déjà entamée, présente encore.

Que si l'on persiste, malgré ces caractères d'unité, d'homogénéité et d'ensemble, à diviser la cordillère en trois tronçons ou davantage, il faudrait admettre qu'ils ont surgi du sein des mers, à l'origine, tels qu'ils sont; que, depuis, malgré les agents volcaniques, ces grands perturbateurs géologiques, malgré les signes évidents de mouvements, en dépit de la tradition, de l'observation et de l'histoire, ils sont restés intacts et immuables. Il faudrait admettre que le hasard seul a produit cette coïncidence de tronçons s'alignant exactement les uns sur les autres, se raccordant par leurs structures et leurs stratifications, et que la dépression de l'Amérique centrale n'est qu'un soulèvement avorté, sans aucun rapport avec l'échancrure de la mer des Antilles.

## III

### LES VENTS ET LES EAUX A NICARAGUA. — LA LIGNE DE PARTAGE ENTRE LES DEUX OCÉANS

L'étude des phénomènes météorologiques et climatologiques dans la zone tropicale est moins compliquée, ce semble, que dans les zônes tempérées. Ces regions plantureuses, que la chaleur embrase, que l'éclatante lumière inonde, ne présentent pas cette succession de température et de saisons qui font varier les mois et les jours et qui nous imposent, ici, tant de précautions sanitaires. On n'y connaît pas nos longs jours d'été compensateurs de nos longues nuits d'hiver, ni ces subites alternances de chaud caniculaire et de froid glacial. Là, toute l'année, le soleil apparaît et disparaît de douze heures en douze heures, dispensant aux humains, chaque jour, à peu près sans avance ni retard, la même somme de ses rayons bienfaisants. On peut, à la rigueur, sans grand risque d'erreur, s'y passer d'horloge pour mesurer le temps. On a vite fait de diviser en cadran la voûte céleste : quand le soleil est au sommet du ciel, — l'ombre est verticale, — il est midi; quand, le matin, il apparaît à l'horizon, à travers les déchirures des arbres, il est six heures, et quand il se couche, illuminant de mille nuances les cyrrhus amoncelés qui lui font cortége, il est six heures du soir. Il ne s'agit plus, pour les autres heures, que de diviser approximativement les deux angles droits déterminés par ces trois positions du soleil. On n'est pas habitué à une exactitude plus rigoureuse. On n'incrimine personne pour quelque retard, pas plus qu'on ne le loue pour trop de diligence. Un à peu près raisonnable suffit. Le premier mot espagnol qu'on y apprend, c'est *manana*, qui signifie demain, qui est aussi le premier terme de toutes les résolutions et la preuve que, par habitude, on n'est jamais pressé.

Les pluies et les vents sont également distribués en deux parts égales dans le cours de l'année. Ceux-ci n'arrivent que par une moitié de la rose des vents, dont les deux points

extrêmes sont le nord-est et le sud-ouest. Le nord pur n'envoie pas le moindre aquilon; l'ouest non plus, car on ne peut compter que pour *mémoire* le souffle imperceptible, incapable de gonfler une voile, qui vient parfois du Pacifique, par un grand calme et par un effet du rayonnement alternatif sur la terre et sur l'eau.

Le vend du nord-est a des séries d'une violence à tout détruire. Parfois, il déracine les arbres, renverse les maisons, détruit les plantations. Il commence à souffler en novembre et finit en avril. J'ai vérifié cent fois que son intensité est en rapport avec la rigueur de l'hiver dans le nord de l'Europe. On m'écrivait, à la date du 5 janvier : « Il fait ici, depuis un mois, un vent épouvantable; comme tu n'y en as jamais senti. » C'est dans la même période mémorable que, dans le nord de l'Europe, on éprouvait un hiver exceptionnellement rude. C'est la condensation du nord qui croule et roule, sans encombre sur l'Océan Atlantique, en poussées tempétueuses vers la dilatation tropicale. L'ébranlement de la masse atmosphérique est d'autant plus accentué, plus énergique, que la différence calorifique est plus grande entre la fournaise régulière de l'Équateur et le froid variable du Pôle. C'est pourquoi la violence des vents du nord-est, dans toute l'Amérique centrale, est proportionnelle à l'intensité du froid dans nos contrées. Le soleil, à sa limite australe, n'envoie que de pâles et courts rayons sur le nord, alors que son action éternelle sur l'Équateur raréfie, dilate et élève l'atmosphère dans les régions supérieures. L'élément fluide reprend son équilibre : ainsi, par les mêmes lois, — mais moins rapides, — l'élément liquide recherche son niveau.

Pendant toute la durée de ce long souffle du nord-est, pas une goutte de pluie ne tombe dans l'intérieur de Nicaragua. Une désolante sécheresse s'établit, dépouillant de leurs feuilles la plupart des arbres; toute végétation cesse; partout, le gazon qui n'est pas irrigué disparaît; les *potréros*, prairies de hautes herbes, jaunissent; de larges crevasses s'entr'ouvrent dans les terres argileuses; les sources et les ruisseaux tarissent; sur les chemins sans chaussée (il n'y en a pas d'autres), le voyageur est asphyxié par la poussière que provoque sa marche. Dans cette atmosphère ardente, surchauffée par la réverbération la plus intense, l'Européen énervé, allangui, flasque, sans courage, se dessèche et vieillit rapidement. Il fond en sueurs continues, qu'alimente une énorme consommation de boissons débilitantes : *tistés*, limonades. Son sang se décolore. Il ne respire à l'aise, pendant cette saison désespérante et monotone, qu'en se plongeant soir et matin dans l'eau courante.

Tels sont les effets, pareils à ceux de notre hiver, de cette saison sèche que, cependant, chose singulière, on appelle l'été (*vérano*).

Dès qu'en sa course de retour, le soleil arrive à l'Équateur et que son influence se fait sentir sur l'hémisphère boréal, ce vent s'abaisse progressivement et cesse tout à fait quand il rayonne du septième ou huitième parallèle. C'est en avril que ce grand calme règne.

C'est alors que s'établissent les vents alizés qui durent, à quelques exceptions près, jusqu'en novembre. Il chassent devant eux, accumulent et condensent en nuages toute l'évaporation que le soleil, alors au zénith, provoque sur l'étendue de l'Océan Atlantique. La mer des Antilles est un véritable entonnoir où ils s'engouffrent, l'un portant l'autre. Il suffit que ce vent incline légèrement au sud ou au nord pour qu'il balaie dans l'Océan une immense superficie dont les produits, entraînés et refoulés par les côtes, sont nécessairement engouffrés dans l'énorme embouchure de ce réservoir. La surface de celui-ci, dans sa situation tropicale, surchauffée par les hautes terres qui l'environnent, est elle-même une cause d'active évaporation. Il se forme là, sans cesse, des nuages épais, continus, qui naissent et meurent pour ainsi dire sur place, parce que, stationnant dans les couches inférieures de l'atmosphère, ils ne peuvent franchir les hautes *margelles de ce puits gigantesque*. La rencontre de la forêt vierge ou du relief de la côte suffit pour rompre son équilibre. Voilà pourquoi le nuage inférieur crève en *arrivant au port;* pourquoi le nuage supérieur arrive jusqu'à la cordillère et pourquoi il ne pleut pas, ou presque pas, sur la bande étroite, relativement stérile, éternellement sereine de l'Océan Pacifique.

Cependant, ces pluies apportées par l'alizé ne sont rien que très-agréables. Elles rafraîchissent l'atmosphère, adoucissent le sol, font disparaître la poussière et réveillent la vé-

gétation. Les prairies et les forêts dénudées revêtent une robe d'émeraude; le caféier, alors sans feuilles, fleurit sur les collines qui reflètent, par ces jasmins immaculés, une blancheur éclatante; l'indigotier bourgeonne dans la vaste plaine, et le noble cacaoyer, toujours vert tendre dans l'*irrigation continue* et sous l'ombre protectrice du *bucaré*, semble lui-même se réjouir de cet apport de fraîche humidité; enfin, tout revit, travaille et chante dans la Nature métamorphosée.

Ce qui fait le charme de ces pluies, c'est qu'elles sont régulièrement intermittentes : un nuage noir se forme à l'horizon oriental, vers les quatre ou cinq heures du soir; il avance rapidement et passe pendant quelques heures, quelquefois pendant la nuit toute entière, versant sur la terre altérée ses gouttes grosses et drues, pendant que le tonnerre éclate en roulements précipités.

L'orage recommence tous les jours à la même heure. Il semble, par cette régularité, faire partie des lois naturelles et dépendre, en quelque sorte, du mouvement diurne de la terre.

Cette saison ne trouble en rien les travaux. Elle se prolonge jusque vers octobre, alors que le soleil a repassé sur l'équateur. A ce moment, le vent tourne généralement au sud ou au sud-sud-ouest : c'est le néfaste *vendaval*, qui apporte ces pluies continues, torrentielles, dévastatrices, qu'on appelle à Nicaragua *temporales*, qui signifie tempête causée par les pluies et les vents réunis. Les chemins deviennent de dangereuses fondrières; des ruisseaux insignifiants ou taris en été se transforment en torrents infranchissables; les arbres cultivés sont dépouillés de leurs feuilles par le choc des gouttes; leurs fruits tombent sur le sol ou pourrissent sur les branches; le cacaoyer, surtout, souffre de cet excès d'humidité et de la disparition absolue et prolongée du soleil. J'ai vu des *temporales* qui ont duré quinze jours, sans que la pluie cessât une minute. J'ai mesuré en trente-six heures, au Vallé-Menier, une chute de pluie de 45 centimètres d'épaisseur. C'est celle que reçoit Paris dans une année moyenne. Il était nécessaire, la nuit, de vider le pluviomètre pour qu'il ne débordât pas.

La position de la cordillère à l'occident extrême du continent est évidemment la cause de l'absence de pluie sur le versant du Pacifique. Le Pérou et le Chili restent éternellement secs, pendant que du côté opposé des Andes les bassins de l'Orénoque et des Amazones sont inondés, chaque année, pendant neuf mois. En Californie, ce sont des vents secs qui s'abattent sur ses plaines. A Nicaragua, où la chaîne disparue n'a laissé qu'un bourrelet infime, l'influence de cet arête se fait sentir visiblement, et ce bourrelet, recouvert de forêts vierges, suffit pour arrêter les nuages qui se résolvent en pluie sur le versant Atlantique. Ici la saison humide dure quelquefois neuf mois et il tombe 4 mètres d'eau; là, sur le Pacifique, elle ne dure parfois que cinq mois et il n'en tombe pas 2 mètres. Puis, sur la dépression générale de l'isthme et par ses cols tournés vers l'alizé, un surcroît de nuages passe dans le Pacifique : ce sont ceux-là, sans doute, que le *vendaval* ramène en *temporales* sur l'isthme.

La mer des Antilles, cette brèche affaissée dans le continent primitif, est le réceptacle des courants, des vents et des pluies; c'est aussi le creuset où s'élaborent et tournoient les cyclones, et où les forces souterraines soulèvent, comme en 1869, des montagnes liquides qui inondent et ravagent les terres et font trembler les villes.

La grande cordillère n'a pas seulement pour fonction d'arrêter les nuages et de les forcer à se résoudre en pluie sur le continent pour en féconder la fertilité, elle forme, de plus, la ligne de partage entre les deux océans, des eaux courantes; partage bien inégal, cependant, puisque d'un côté coulent sur un espace immense, presque inhabité à travers une végétation luxuriante, les plus grands fleuves du monde; tandis que l'autre, le versant Pacifique, relativement stérile, ne présente qu'une bande étroite, arénacée, presque dénudée, sans avenir agricole et sans élément de prospérité extensive. Du cap Horn à la mer Glaciale sa crête marque la ligne de ce partage. Le voyageur qui se proposerait de la parcourir, si l'entreprise était possible, verrait toujours à sa droite ou à sa gauche, selon qu'il partirait du nord ou du sud, l'immense plaine de l'océan Pacifique, excepté en un seul point où *sur un espace de 18 milles*, entre les volcans de Conchagua et de Coségüina

dans la baie de Fonséca, il y a une solution de continuité absolue qui l'obligerait à parcourir, — hors de la cordillère, — un circuit presque fermé de 300 lieues de longueur, par lequel il perdrait de vue le Pacifique jusqu'au moment où il serait ramené sur la crête volcanique, en vue du point qu'il avait abandonné.

Cette cassure unique de 18 milles dans un relief aligné de 3000 lieues est comme 1 : 500; c'est-à-dire qu'elle est la maille perdue d'une chaîne qui en compterait 500; et que, en d'autres termes, sur une ligne de 50 centimètres de longueur, la cassure en question serait représentée par *1 millimètre!*

N'est-il pas naturel de concevoir que cette interruption est le résultat d'un mouvement géologique; qu'en principe, la cordillère surgit entière, continue, par l'effort d'une loi unique agissant d'un pôle à l'autre; que la ligne de partage des eaux, régulière, franchissait directement la distance qui sépare les deux volcans de Conchagua et Coséqüina sur un tronçon les reliant alors, depuis affaissé sous la mer par des causes identiques à celles qui ont donné naissance aux « Bouches du Dragon », à la baie de « Cariaco », à la mer des Antilles.

Mais, alors, les rios Choluteca, Négro, Guascoran, etc., — alimentés par de vastes bassins, — dont les eaux s'en vont par cette ouverture dans l'Océan Pacifique; le grand rio Lempa, lui-même, qui traverse la cordillère par une fissure voisine, contemporaine, — et due à la même cause, — s'en allaient forcément vers *l'océan Atlantique.* Que l'on se figure la route magistrale que ces masses liquides ont creusée! Nicaragua, d'un bout à l'autre, est rempli des vestiges et des empreintes que le fleuve antique a laissés : c'est ce que j'essaierai de démontrer dans la suite de cet essai.

## IV

### TOPOGRAPHIE GÉNÉRALE DU NICARAGUA

Les trois chapitres qui précèdent ne sont autre chose que des lemmes. En effet, si l'affaissement des Antilles était admis, on accepterait facilement que d'autres affaissements minimes eussent pu se produire à Nicaragua par les mêmes causes. L'adoption de l'unité de la cordillère géologique, d'un pôle à l'autre, dispenserait de recourir à d'autres causes que celles de la simplicité et de la régularité des lois naturelles pour expliquer l'interruption, la rupture de cette cordillère à Fonséca. Mais l'Amérique centrale possède assez d'agents tout puissants et terribles, — les volcans, — capables de soulever et d'abaisser son sol. Son système orographique et géologique a, par lui-même, les éléments de sa raison d'être, sans qu'il soit nécessaire de le rattacher absolument à celui de la grande cordillère unique.

Ce système est composé de tronçons isolés et alignés dans une direction générale très-rapprochée du Pacifique. Ils présentent entre eux, et avec les deux grandes chaînes du nord et du sud, tous les caractères que les géologues ont signalés; la même constitution géologique et minéralogique : ce sont des masses ignées et cristallisées, soulevées à l'état pâteux, sous forme de dos allongés, au sommet et sur le flanc desquels de nombreux volcans dressent, à 2 ou 4000 mètres de hauteur, leur cônes entiers ou tronqués.

Le premier de ces tronçons, en partant du sud, est celui de Costarica qui commence à la dépression de Panama et finit par le volcan Orosi, sur le rivage sud du grand lac de Nicaragua. Si nous nous transportons au nord de l'Amérique centrale, nous trouvons un autre tronçon qui commence à la dépression de Téhuantépec et se termine au volcan de Conchagua qui se montre à l'entrée de la baie de Fonséca.

Nicaragua occupe la région qui s'étend entre ces deux tronçons extrêmes sur lesquels nous ne reviendrons plus.

*Tronçon des Marrabios.*

Après la baie de Fonséca, en face du cône de Conchagua et comme un second pilastre d'un portail géant, le volcan Coséguina est la tête de la série des volcans *Viejo, Télica,*

*Santa-Clara, Orota, las Pilas, Asososca, Momotombo,* unis par une base de soulèvement qui constitue le tronçon des *Marrabios.*

Ici, il y a une seconde solution de continuité radicale, occupée par une section du lac de Managua.

*Tronçon Mombacho-Chiltepe.*

Un autre tronçon commence par la presqu'île de Chiltepe, amoncellement de roches brisées sur une hauteur de 900 mètres, rappelant ainsi la rupture qui l'a séparée du volcan Momotombo ; puis, il continue par *las sierras* de Managua, par le volcan de Masaya, encore plein d'activité intermittente, pour se terminer par l'énorme Mombacho, qui élève son dôme irrégulier et démoli sur le rivage du grand lac de Nicaragua. Ce tronçon tout entier n'est qu'un amas de laves anciennes et récentes. Il est criblé de cratères éteints, d'une régularité mathématique, formant des lacs au fond de leur couronnement de laves, rangées en amphithéâtre circulaire : tels sont *Apoyo, Tiscapa, Néjapa, Asososca.*

*Les jalons de la cordillère.*

A partir de Mombacho, la chaîne volcanique a disparu. Elle est remplacée par la partie occidentale du grand lac. Mais il est resté des vestiges significatifs de son antique existence ; des jalons éternels marquent son alignement exact avec les tronçons décrits : c'est d'abord l'île de *Zapatera,* autre agglomération de roches entassées, — où l'on ne remarque aucun vestige de laves ni de cratères, — dont les arêtes angulaires et nettes, la cassure cristalline, le volume énorme, ne rappellent en rien la sphéricité qu'affectent les déjections volcaniques.

Plus au sud, les îles Solentiname sont un amas de même nature, et le fond du lac même, sur cette direction seulement, est recouvert de ces pavés géants, semblables à des blocs erratiques. N'est-il pas évident que ces roches sans cohésion attestent un écroulement? Sans cette explication rationnelle de leur origine les savants nous auraient dit déjà d'où elles proviennent et pourquoi elles existent sur ce point.

Ométépé et Madera, en plein lac, toujours dans l'alignement, élèvent leurs cônes jumeaux, semblables à deux gigantesques pains de sucre. Sur les flancs du premier, on remarque les coulées de lave de ses éruptions. Le second est formé de blocs sans cohésion, ainsi que Chiltepe, Zapatera, Solentiname. Son cône est aplati comme s'il se fut affaissé dans son cratère. On ne rencontre plus trace de lave sur son pourtour bouleversé et recouvert d'une végétation luxuriante. Ne sont-ce pas là des signes que ce volcan existait avant l'écroulement, et que l'Ométepé a surgi après l'obstruction du cratère de son voisin?

*La cordillère principale.*

Ces tronçons et ces jalons exactement alignés, qui présentent entre eux une constitution minéralogique identique, ne sont-ils pas les vestiges d'une chaîne brisée par des affaissements géologiques? Est-il possible de préférer à l'adoption de cette hypothèse celle de leurs soulèvements simultanés ou successifs? Comprend-on que le tronçon des Marrabios se fût élevé, en un temps, dans l'alignement exact du tronçon de Guatemala, et du tronçon Mombacho-Chiltepe, au sud, soulevé en un autre temps? Cet ensemble ne constitue-t-il pas une véritable cordillère qui fut, en principe, non interrompue?

*Les échelons sédimentaires.*

D'ailleurs, elle offre tous les caractères classiques de la cordillère principale ; « un relief qui suit une direction déterminée et se compose d'échelons parallèles, dont la hauteur s'en va diminuant à mesure qu'ils s'éloignent du point central appelé *cime* ou ligne de division des eaux, jusqu'à se confondre avec les plaines circonvoisines..... » Les échelons sédimentaires, entre lesquels elle a surgi, qu'elle a relevés vers sa cime, sont restés intacts sur ses flancs.

*L'échelon oriental.*

L'échelon oriental présente une large face inclinée, dont le sommet est dirigé vers la ligne des volcans. Il est composé d'une suite de collines, étagées comme les degrés d'un escalier dont la base repose sur la côte de la mer des Antilles. Du sommet des Altos (Guatemala) jusqu'au *llano del Conéjo* (Nicaragua), il est la ligne de partage des eaux entre les deux océans : c'est la rupture de Fonséca qui lui a donné cette fonction; mais il la perd, de là, sur toute son étendue, et les eaux de ses deux versants s'écoulent dans la mer des Antilles. Il est séparé de la cordillère principale par une large vallée longitudinale. La bifurcation a lieu vers les Altos et elle cesse par la soudure de l'échelon au tronçon de Costarica. Avant cette jonction, sur un point étroit et déprimé, il est traversé par une large coupure : c'est la gorge du rio San-Juan. Deux autres dépressions moins importantes existent sur cet échelon : celle de *Tamarindo*, que traverse à angle droit le rio *Grande de Matagalpa*, et celle de Guajoca, appelée aussi *vallée de Comayagua*. Cependant, elles sont assez prononcées pour avoir été considérées par les géographes comme des limites ou divisions formelles du système orographique de cette région. C'est ainsi que Berghauss a donné le nom de *Honduro-Nicaragüense* au massif compris entre les dépressions de Guajoca et de San-Juan; d'autres, suivant cet exemple, ont appelé *Guatemala-Hondurien* celui qui s'étend entre Guajoca et Téhuantépec, et, *Colombiano-Costaricense*, l'autre portion montagneuse qui commence à la gorge San-Juan et se termine à la dépression de Panama.

Le versant occidental de cet échelon, — celui qui regarde le lac, — est rapide, abrupt. Aucun éperon latéral ne s'en détache, ni ne rompt sa constante régularité. Ce sont des torrents intermittents, plutôt que des rivières, qui, dans la saison des pluies, descendent de ses hauteurs escarpées. Seul, le rio Choluteca prend sa source au-delà de cette barrière, au centre du massif honduréen et, dans un parcours prolongé se grossissant de nombreux affluents, il devient un rio important. Le versant oriental, qui regarde la mer des Antilles, a, sur sa surface inclinée, des vallées longitudinales et latérales formant des contournements, des brisures et des cols par lesquels les eaux, extrêmement abondantes, descendent ces gradins étagés et se réunissent en quatre bassins principaux où coulent les rios de Coco, Matagalpa, Mico et San-Juan, navigables, à travers les deltas qu'ils ont formés, jusqu'aux rapides inévitables de cet échelon.

*L'échelon occidental.*

L'échelon occidental se détache du massif de Costarica et se relie, par le plateau de Jinotépé, au massif de Mombacho-Chiltépé. Puis, isolé de nouveau en face du lac de Managua, il se ressoude, par le plateau de Léon, au tronçon des Marrabios. C'est un simple bourrelet de 25 à 30 kilomètres de largeur, entre les lacs et l'océan Pacifique. Plusieurs cols ou dépressions réduisent son relief à 30 et 50 mètres au-dessus du niveau du lac. C'est pourquoi ils font partie de tous les tracés du canal par le Nicaragua. Sur toute sa longueur il est la ligne de partage des eaux entre les deux océans.

J'ai dit que ces deux échelons appartenaient à une formation sédimentaire parce que les auteurs ont écrit qu'on y rencontrait en abondance le calcaire, des grès et du gypse. Dans les puits des mines d'or de Chontales, — échelon oriental, — on traverse des couches de schiste et des pyrites qui ont transformé en gypse des calcaires anciens.

A travers ces couches sont injectés les filons de quartz. On a encore écrit que sur le versant ouest de cet échelon apparaissaient, sous les couches supérieures sédimentaires, le granit même et le gneiss (*Lévy : Notes géographiques sur le Nicaragua, p.* 340), ce qui tendrait à fortifier mon opinion que le soulèvement de cet échelon incliné fut complété par l'apparition de la cordillère volcanique. Mais je reconnais trop mon incompétence pour oser m'aventurer dans une étude difficile, que, d'ailleurs, je n'ai pas faite sur ce point. Ce que je puis affirmer, c'est que l'échelon occidental, — le bourrelet du Pacifique, — est, tout entier, un amas de calcaire bleu sous une couche d'argile plus ou moins épaisse et que, sur certains points, on en extrait du gypse pour les usages communs. J'ajouterai

qu'on ne remarque aucun cratère sur ces deux échelons et que les laves de la cordillère volcanique, qui les a séparés, ne les ont pas atteints.

*Comparaison des trois chaînes.*

Ainsi, le relief de Nicaragua est composé :

1° D'une suite de tronçons volcaniques alignés, séparés par des sections de lacs;

2° D'une chaîne orientale sédimentaire, radicalement coupée par la vallée du rio San-Juan;

3° D'un bourrelet sédimentaire, qui est la ligne de partage des eaux entre les océans.

Ces trois chaînes sont parallèles. Leur ensemble constitue le Nicaragua habité. Leurs caractères distinctifs ont créé une grande divergence d'opinions parmi les savants. Ce désaccord provient de ce que les rares études publiées n'ont pas été faites sur le terrain par leurs auteurs. Les uns ont écrit que la principale de ces trois chaînes était le bourrelet sédimentaire, parce que, seul, il est la ligne de partage des eaux; les autres ont attribué cette importance à la chaîne orientale, également sédimentaire, à cause de son élévation comparée et de sa continuité. Nul n'a soupçonné que les tronçons volcaniques alignés fussent la véritable cordillère géologique, parce qu'elle a des solutions de continuité.

Ainsi, M. Virlet d'Aoust (dans une brochure dont je ne me rappelle pas le titre), sur la foi de relations non contrôlées, établit que les tronçons du Centre-Amérique sont autant de systèmes de soulèvements particuliers.

J'ai déjà dit que Berghaüss, dans son *Atlas de Géographie physique,* avait classé la chaîne orientale au rang de cordillère principale, en reconnaissant, toutefois, qu'elle est divisée en tronçons par les cols de Guajoca et de San-Juan.

M. Lévy (*Notes géographiques sur le Nicaragua*), plus récemment, n'a pas manqué d'adopter l'opinion de ces savants, et, tout en décrivant parfaitement les tronçons volcaniques, en montrant qu'ils sont exactement alignés sur les masses de Guatémala et de Costarica, en reconnaissant que leur constitution, leur stratification sont semblables à celles de la grande cordillère américaine, il ne lui vient pas à l'idée que ces caractères les rattachent géologiquement à celle-ci, parce qu'ils sont volcaniques !

En vérité, il me semble que cette conclusion est extraordinaire, puisque le caractère dominant de la cordillère, — du cap Horn à la mer Glaciale, — est la succession de ses volcans.

MM. Dollfus et Monserrat ont commencé leur étude par la baie de Fonséca, où ils ont constaté, dans la cordillère, les deux brèches qui ont rejeté sur la chaîne orientale la ligne de partage des eaux. Sur ce point, en dehors des cônes de Conchagua et Coséguina, elle est aussi notablement déprimée, alors qu'au fond de la baie s'élevait le massif, relativement imposant, de la chaîne orientale. Sans les deux brèches qui ont enlevé la ligne de partage, ils n'eussent jamais songé à accorder la priorité d'importance à la chaîne orientale. Il y a plus : s'ils eussent étudié cette chaîne sur toute son étendue; s'ils eussent pénétré dans le pays par la gorge du San-Juan, au milieu d'une dépression réduisant leur cordillère à des collines de 100 mètres d'élévation, il est hors de doute, pour moi, que ces auteurs n'auraient pu conclure que cette chaîne sédimentaire, coupée par un grand fleuve, sans volcans et sans lave, pût être le prolongement géologique du tronçon volcanique de Guatémala. Ce sont donc des considérations purement physiques qui ont guidé leur jugement et sans tenir aucun compte des révolutions géologiques survenues par l'effort des volcans et dont je vais essayer d'indiquer les signes.

## V

### LES AFFAISSEMENTS

*Ométépé et Madéra.*

On a souvent écrit que les volcans de Nicaragua sont isolés sur une même ligne. Cela n'est vrai que pour l'Ométépé et le Madéra. Tous les autres s'appuient, nous l'avons vu,

sur des massifs de soulèvement qui forment des tronçons ou chaînons séparés par des dépressions. Du cap Horn à la mer Glaciale, les volcans font corps avec la cordillère; ils sont assis ou appuyés sur sa base de roches ignées, soulevée à l'état pâteux et que rehausse encore l'amoncellement de leurs déjections. Pourquoi l'Ométépé et le Madéra feraient-ils, seuls, exception à cette loi générale ? Où sont les déjections, qui ont dû être formidables, de ces deux géants, de ces volcans classiques ? Ceux de Mombacho, d'Orosi, de Miravalles, etc., plongeant leurs cheminées sur ce même point, n'ont-ils pas dû creuser des abîmes capables d'engloutir lentement une montagne dont on voit les crêtes dans les roches de Zapatera et de Solentiname ?

*Mombacho.*

Mombacho projette à 1500 mètres de hauteur sa masse informe et disloquée. Par son sommet trachitique et allongé il ne ressemble en rien aux autres volcans de Nicaragua qui sont tous à forme conique. Il a plutôt l'aspect d'une base de soulèvement, d'un étrier géologique, d'un demi-volcan, resté intact, rond et régulier depuis sa base, du côté de l'ouest. Cependant sur ce qu'il en reste on ne découvre pas un cratère et l'on remarque sur son flanc ouest des coulées de lave, à sa base, des amoncellements et des conglomérats roulés. Le côté Est, baigné par le lac, est représenté par une muraille presque à pic, à cime affilée et désagrégée, sur le versant rapide de laquelle on ne voit ni laves, ni crevasses, ni déchirures. On dirait un cône coupé en deux sections dont l'une est restée debout et dont l'autre s'est affaissée dans les profondeurs du lac. L'île de Zapatera serait la crête de la section engloutie qui reliait le Mombacho aux volcan d'Ométépé et de Madéra. Le cratére qui a vomi les conglomérats et les laves de l'ouest aurait également disparu dans cet effondrement. Sinon, d'où viendraient ces déjections volcaniques ?

*Les deux brèches de Mombacho.*

D'ailleurs, il y a en présence des preuves palpables de la possibilité de cet écroulement : sur les flancs nord et sud de ce qui reste de Mombacho, on observe deux énormes brèches adossées l'une à l'autre, qui ont laissé entre elles, à la cime extrême du mont, une muraille étroite, accessible par un seul point. Tous les auteurs qui ont écrit sur Mombacho ont prétendu que ces brèches sont des cratères. C'est une erreur complète : elles ne présentent aucunement la forme circulaire du cratère, *la coupe*, l'entonnoir immense et le couronnement de laves que l'on observe dans tous les volcans du Nicaragua. Ce sont, au contraire, des parois irrégulières, perpendiculaires, dressées contre un sommet, d'un seul côté. Le côté opposé à la paroi est absolument ouvert. Si elles étaient des cratères, la muraille étroite qui les sépare ne serait pas restée intacte dans sa cohésion naturelle; elle eût été lancée au loin avec les autres décombres des prétendus cratères. Les deux côtés ouverts de ces deux brèches seraient fermés par un amas de laves ou, tout au moins, sur les pentes inférieures on en verrait les coulées. Mais il n'y a rien de cela : au pied de la brèche du sud, à mi-côte, on voit l'amoncellement qui a glissé et croulé du sommet sur le talus primitif, formant une boursoufflure qui s'étend jusque dans les haciendas de *l'Agua-Agria* et du hameau de Mombacho, alors que la crête de la montagne, lancée d'une hauteur de 1500 mètres, brisée sur ces talus superposés, a roulé au loin dans la plaine, sous forme de rochers qui atteignent parfois 20 mètres cubes et qu'on rencontre çà et là, isolés dans la forêt vierge, jusqu'à Santa-Anna, propriété du général Bénard, à deux ou trois lieues de la brèche. Il y a même cette légende, dans le pays, que le village de Nandaïme fut rebâti où il est aujourd'hui parce que l'ancien fut englouti par la chute du sommet de Mombacho. Au pied de la brèche du nord, du côté de Granada, il y a dans le lac un archipel composé d'une centaine d'îlots dont les plus grands n'ont pas plus de 1 hectare. Ils sont formés de rochers sans cohésion dont l'amoncellement irrégulier atteste un autre écroulement. Il n'est pas possible, en contemplant ce désordre titanesque ,d'avoir la pensée qu'il appartient à une formation géologique primitive. On concevrait moins encore, ainsi qu'on l'a écrit, que ces blocs énormes fussent le produit d'une éruption, puisque leur pâte cristalline, homogène et nette, sans scories ni conglomérats, ne présente

ni dans leur forme ni dans leur nature les caractères de la bombe vulcanique. Et, encore une fois, où est, dans Mombacho, le cratère qui a vomi ces singulières déjections de roches *crues?* Le regard mesure, au contraire, sur la paroi à pic du nord de Mombacho, l'étendue du bloc qui s'en est détaché et dont la crète, balancée et lancée au loin, émerge, par ces îles, à des hauteurs différentes sur la surface des eaux du grand lac.

Rien n'est plus charmant, vers le soir, quand la masse de Mombacho projette sa grande ombre sur ce pittoresque labyrinthe, qu'une promenade en *bongo* à travers les méandres de ses canaux. On dirait les rues argentées d'une ville morte, fantastique, où le silence n'est troublé que par les chants mélancoliques des pêcheurs indiens qui vivent sur ces îles, dans leurs *ranchos* en bambous, à l'ombre des bananiers, ou par les plongeons et les cris des volées de *guanaès* qui poursuivent les poissons. On se perdrait dans le dédale compliqué que forment ces ruelles, ces rues et ces boulevards limpides si, de temps en temps, par dessus les arbres, n'émergeait la masse imposante de Mombacho, ou, au loin, baignées dans les vapeurs du lac, les silhouettes coniques et régulières de Momotombo et d'Ométépé.

Ces roches amoncelées ou éparses au nord ou au sud de Mombacho sont de la même nature que les parois perpendiculaires restées immobiles entre les deux brèches.

*Le chaînon Mombacho-Chiltepe.*

Le tronçon Mombacho-Chiltepe, je l'ai déjà dit, est isolé dans la ligne générale, au sud par le grand lac de Nicaragua et au nord, par le lac de Managua. Les deux pseudo-volcans de Mombacho et Chiltepe, dont les bases sont aujourd'hui rongées par les eaux, en sont les deux points extrêmes. Ses hauteurs varient entre 400 et 1500 mètres. Il est essentiellement volcanique. Les cratères disloqués ou formant des lacs sans écoulement se touchent sur sa surface. Partout il est formé de laves dont les couches plus ou moins désagrégées, les couleurs différentes et la nature pourraient servir, en quelque sorte, à calculer l'âge et le nombre des éruptions successives des temps antiques. C'est ainsi que dans les tranchées de la route de Granada à Nagarote on remarque sous la terre végétale toute une série de couches superposées, formées d'abord de scories entières, noires, puis rougeâtres, menues, et qui prennent enfin l'aspect de la terre végétale à mesure que lon descend. Quelquefois ces tranchées traversent des couches de cendres plus ou moins solidifiées, de nuances variées. Au sommet de *Las sierras de Managua,* à *Las Nubes* de mon ami Don Fernando Lacayo, — où je suis resté un mois, — le café croît sur une terre meuble, jaune, de 1 à 3 mètres d'épaisseur. On dirait des alluvions, sans la moindre scorie et sans cailloux, sur cette hauteur de 800 mètres! Sous cette nappe végétale d'une fertilité extraordinaire, favorisée par une fraîcheur relative, constante, on trouve une couche épaisse de scories pures, divisées, sèches, sans mélange, semblables à du coke cassé, qui serait éteint d'hier. Sur le plateau de Jinotépé et de Diriamba, sur les sommets, les versants et les bas fonds, il y a d'abord une épaisseur régulière de 1 mètre de terre végétale, exactement semblable à la terre des Sierras; puis on trouve une véritable plaque ténue de 3 à 3 pouces d'épaisseur, d'aspect jaunâtre et noirâtre et qui suit toutes les infléxions du terrain. C'est le *talpétaté* que les hacendados ont soin d'enlever à toutes les places qui doivent recevoir un caféier, pour permettre à sa racine pivotante de pénétrer dans le sous-sol d'alluvions, pareille à la couche du sommet, que le *talpétaté* recouvre. Les premières haciendas plantées sans cette opération n'ont pas tardé à dépérir. Il est évident que ce *talpétate* est le produit d'une éruption de cendres, depuis solidifiées. Mais combien de siècles ont été nécessaires pour former, sur ce produit stérile, un lit de terre végétale d'un mètre d'épaisseur? Je ne suis point un savant. A 30 mètres de profondeur, au fond des puits et dans les ravins creusés par les eaux, on trouve un tuf gris, très tendre, rempli de scories noires et de débris végétaux. Jinotépé est à environ 500 mètres au-dessus du niveau de la mer.

*Las Cañadas de Masaya.*

Ce tronçon est naturellement très tourmenté. Un col abrupt, creusé par les eaux, existe

entre le Mombacho et le cratère-lac d'Apoyo. Il est aussi coupé entre Managua et Mateares. Mais la dépression la plus marquée est en face du volcan de Masaya. Là, sur un espace de 3 à 4 kilomètres il est entamé par trois ravins qui n'ont pas moins de 100 mètres de profondeur sur une largeur évasée double. Ils naissent sur le plateau de Jinotépé, qu'une ceinture de sommets domine, et, s'agrandissant sur une pente rapide, pendant un parcours de 7 à 8 kilomètres, s'en vont se perdre dans le lac insondable de Masaya. Cependant, ces tranchées que recouvre une excellente terre végétale sont presque partout cultivées : c'est le tabac qui fleurit sur les talus, c'est le maïs aux gros épis, c'est la *pita* dont la feuille grasse fournit le textile dont on fait les hamacs. Sur les épaisses alluvions du fond, le bananier à l'abri des vents étale ses larges feuilles.

### *Le lac de Masaya.*

Le lac de Masaya est situé au sud-est du volcan. Il présente une superficie de 7 à 8 kilomètres de long sur 3 à 4 de large. Il a la figure d'un croissant dont la rive rentrante est formée par la base du cône volcanique. La rive opposée est le plateau sur lequel sont bâtis la ville de Masaya et le village de Nindiri. Tous ses bords, irréguliers, sont abrupts, presque taillés à pic dans la plaine ou sur la base du cône. Cependant les indiens, profitant des érosions des eaux, ont pu creuser quelques sentiers pour descendre au niveau de l'eau qui est à 120 mètres de profondeur.

On a dit qu'il était un cratère. Cela n'est pas possible. L'arc du croissant donnerait à la circonférence totale du prétendu cratère des proportions inconnues. Le volcan actuel, qui est un géant imposant, ne serait alors qu'un cratère adventif au centre de l'ancien! Cratère implique évacuation de matériaux : où sont ceux de celui-là, démesuré? où sont seulement les corps dont la disparition a formé ce vide énorme? pas un relief n'affecte le plan qui l'environne. Toute la plaine, bordure orientale de ce gouffre, est exempte de laves. Elle n'est accidentée que par un bourreletde 200 mètres de largeur sur une épaisseur de quelques mètres : c'est une traînée decendres, projetées au-dessus du lac par le volcan actuel.

Or, si le lac n'est pas un ancien cratère il est, nécessairement, un affaissement. Sur les cavités souterraines, que les éruptions du volcan ont causées, le sol s'est détaché et enfoncé à droit pic, à la base même du volcan. C'est le phénomène, dans une proportion grandiose, — à cause du volcan voisin, — de ces *puits* profonds que l'on rencontre dans le sol de la Franche-Comté. La dépression du tronçon, à l'ouest du lac, est un prolongement avorté du même affaissement. Les trois cañadas aboutissant au lac sont des fissures produites par cet énorme tremblement. Elles ont précipité dans cette profondeur nouvelle toute la contenance d'un lac qui recouvrait le *llano* de Jinotépé. Elles sont encore les voies, mais en sous-sol, de l'assèchement rapide de ce vaste et stérile bassin, d'où l'ampleur et la forme de ces tranchées cyclopéennes.

Le lac affaissé a donc englouti, — sans en être comblé, — toute la masse des matières solides dont l'entraînement a constitué les ravins; toutes les coulées de lave que le cratère à vomies sur son flanc sud. Les masses noires et rugueuses de la dernière sont visibles sur le cône jusqu'à la paroi du lac. Là, elles sont figées, coupées, suspendues sur le précipice, où, aujourd'hui encore, disparaissent les blocs que la désagrégation détache. Si l'on estimait que cette coulée sans date a eu l'importance de celle de 1774, étendue sur le flanc nord-est du cône, ce ne serait pas moins de 30,000,000 (30 millions) de mètres cubes de laves qui seraient tombés dans le gouffre. En effet, de la base du cône la coulée de 1774 s'est prolongée jusque vers l'estéro Panaloya, remplissant les vallées et produisant ainsi un cube supplémentaire de 5,000 à 6,000 mètres de longueur sur 300 à 500 de large et d'une épaisseur inconnue. C'est ce fossé-rempart qui a sauvé le plateau fertile sur lequel, d'après la tradition, il a toujours existé une nombreuse population indienne, malgré le voisinage du terrible volcan.

Or, si le volcan de Masaya, seul, a creusé cet abîme, ceux de Mombacho, Orosi, Miravalles, d'Ométépé, de Madera, etc. autour et au milieu du grand lac, n'ont-ils pu avoir la

celui-ci, tout entier, n'ait pas disparu depuis longtemps sous les flots réunis des deux océans.

*Principes.*

Tels sont les signes d'affaissements que j'ai constatés à Nicaragua, et qui m'ont conduit à attribuer aux forces volcaniques la configuration actuelle de son sol. Qu'on me permette, puisque je ne présente par moi-même aucune autorité scientifique, d'abriter mon opinion sous les principes d'un grand maître :

« Partout où il existe des volcans en activité, il doit y avoir au-dessous, à quelque profondeur inconnue, des masses énormes de matière douées d'une très-haute température et se trouvant même parfois dans un état permanent de fusion (1). »

« On ne saurait douter qu'au-dessous des Andes et de plusieurs autres vastes étendues occupées par des volcans actifs, il n'existe, à la profondeur de quelques kilomètres, des réservoirs de lave à l'état de fusion permanente.... Il est donc facile de concevoir que les tremblements de terre aient certains rapports avec une croûte flexible qui recouvre de pareils réservoirs de roche fondue (2). »

« La dépression subite de certaines étendues du sol peut être causée par l'effondrement de cavernes souterraines, phénomène auquel donne lieu la condensation du gaz, ou leur dégagement à travers des crevasses nouvellement formées. De plus, l'évacuation de la matière de certaines parties de l'intérieur, par l'écoulement de la lave et des sources minérales, doit, dans le cours des siècles, occasionner des vides, et, par suite, déterminer la chute ou l'affaissement des parties minées de la surface. De cette manière, il serait peut-être possible d'expliquer, au point de vue géographique, les rapports qui semblent exister entre l'élévation et l'abaissement de certaines régions, dans lesquelles une mer profonde est souvent contiguë à la partie exhaussée de la terre ferme (3). »

« Des vides doivent aussi se produire, soit par suite de l'évacuation de la matière émise par les volcans et par les sources minérales, soit par l'effet de la contraction des masses argileuses résultant de la chaleur souterraine ; et les fondations ayant été ainsi affaiblies, on comprend que la croûte terrestre, ébranlée et déchirée par des convulsions réitérées, doive nécessairement finir, dans le cours des siècles, par céder (4). »

« La flexibilité de certaines parties de l'écorce terrestre, déduites d'observations sur les tremblements de terre, impliquerait l'existence continuelle, au-dessous de la surface, de vastes réservoirs de matière fondue, mais n'occupant, dans tous les cas, qu'une place très-secondaire dans le sein de l'écorce du globe (5). »

« Si le diamètre de la planète reste invariable, c'est qu'alors les mouvements que l'écorce subit de bas en haut sont un peu en excès afin de contrebalancer les effets des volcans et des sources minérales, qui ne cessent de porter vers le haut les matériaux de l'intérieur de la terre et de les disséminer à sa surface, de manière à en élever le niveau. On voit donc que les mouvements souterrains, quelque destructeurs qu'ils puissent être pendant les tremblements de terre, sont néanmoins nécessaires à la bonne disposition de la surface habitable et même à l'existence des espèces terrestres (6). »

CONSÉQUENCES

Si ma démonstration est conforme aux principes de la science ; s'il n'est pas possible de méconnaître que les volcans de Nicaragua sont assez nombreux et puissants pour avoir produit, dans la suite des siècles, des révolutions semblables à celles qu'on a constatées sur la surface du globe, des révolutions que leur activité existante est capable de

---

(1) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 255, édit. Garnier, 1873.
(2) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 291.
(3) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 304.
(4) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 307.
(5) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 311.
(6) Lyell, *Principes de géologie*, 2e vol., p. 312, etc., etc.

produire encore de nos jours; si les signes d'affaissements à Nicaragua, que j'ai énumérés, sont patents, irréfragables, la conséquence inéluctable qui se déduit de ces phénomènes est que, du centre d'une masse sédimentaire, s'est élevée une cordillère volcanique qui fut, pendant une période de temps incalculable, continue, et par suite, forcément, la ligne de partage des eaux entre les deux océans.

Sa direction est clairement indiquée par les tronçons alignés, les volcans et les roches entassées du lac de Nicaragua, qui en sont les jalons et les vestiges. Or, la grande vallée longitudinale, qui s'étend entre cette cordillère et son échelon oriental, — du lac Guijar au sud du grand lac de Nicaragua, — charriait nécessairement les eaux de ce vaste bassin, par la coupure du rio San-Juan, dans la mer des Antilles; jusqu'à ce que des commotions volcaniques, ayant brisé cette barrière entre les volcans de Conchagua et de Coséguina, ainsi qu'à la *Barca*, les rios Lempa, Cholutéca, Négro et Guascoran, ont été distraits de la vallée qu'ils alimentaient et jetés, par ces ouvertures, dans l'océan Pacifique. Il ne peut pas en avoir été autrement.

## VI

### LE FLEUVE ISTHMIQUE

#### *Le fleuve antique.*

Un grand fleuve occupait donc le fond de la vallée. Si, pour un instant, on imagine une digue de 60 mètres au-dessus des flots, fermant ces deux ouvertures, le fleuve, se reformant, reprendrait inévitablement son ancien lit. Les eaux s'accumuleraient devant cet obstacle, s'élèveraient sur les scories du Guanacaure et recouvriraient les lacs et les estuaires fangeux de la baie, dans lesquels croissent et s'enchevètrent les innombrables mangliers; l'estéro-réal, — ce vestige tortueux et rétréci d'un fleuve, dont il a conservé la forme en s'affaissant avec la baie, — disparaîtrait sous l'amoncellement des eaux; mais bientôt continuant leur ascension, elles formeraient un nouvel estéro dans la *qué-brada-seca*, qui est le prolongement très visible, — non affaissé, — de l'estéro-réal actuel, et, finalement, elles se déverseraient, par le *llano del Conéjo* (la plaine du lapin) dans les lacs de Nicaragua.

Ce courant magistral et paisible remplirait la vallée, élèverait le niveau des lacs, atteindrait, sur les roches, des érosions accentuées, — inexplicables sans la raison d'un fleuve disparu; il emporterait dans les Antilles les scories et les laves des volcans des cinq républiques de l'Amérique centrale, et balaierait, — sous l'impétuosité qu'il acquerrait dans le rétrécissement de la gorge du rio *San-Juan*, — les sables mouvants et les îlots sans nombre, les alluvions antiques et les nouvelles qui obstruent, aujourd'hui, le cours du fleuve diminué. Par ce détroit d'un nouveau genre les plus grands vaisseaux, toutes voiles déployées, s'élanceraient d'un océan au seuil de l'autre.

Tel est le phénomène qui se produirait infailliblement, sans conteste, par la présence, à Fonséca, de la digue supposée. Tel fut l'état des choses avant la rupture de la cordillère. Or s'il est impossible de nier que, là, il y eut un fleuve qui a laissé, de son passage, des empreintes indestructibles, irrécusables et que, cependant, il en ait disparu, n'est-il pas de toute évidence que cette disparition est due à celle de la barrière? Dressez la digue: la vallée s'emplit, le fleuve coule; renversez-la, le courant cesse, les signes restent. Barrière et fleuve sont donc deux faits inséparables; l'un est la cause de l'autre, et c'est ainsi que ces empreintes, en prouvant l'antique existence du fleuve sont aussi les preuves irréfutables de l'affaissement de la cordillère à Fonséca.

#### *Les vestiges d'un fleuve.*

Il est facile de se convaincre, en jetant un coup d'œil sur la carte, que les masses aqueuses, en l'état actuel, ocupent encore les $^5/_6$ de la longueur de la vallée. C'est, en partant du sud, les grands lacs de Nicaragua et de Managua, reliés par l'estuaire de Panaloya, sur un côté duquel s'étendent les lacs marécageux de *Tisma* et de *Jéniséro*, qui

puissance de produire un effondrement semblable ? Conchagua et Cosegüina, plus puissants, aidés du Guanacaure voisin, n'auront-ils pas pu affaisser, dans les cavités que leurs déjections ont inévitablement faites, les dix huit milles de cordillère volcanique qui les reliait ?

### *La baie de Fonséca.*

Les volcans Conchagua et Coséguina s'élèvent à l'entrée de la baie de Fonséca, l'un en face de l'autre, comme de gigantesques colonnes de portail, proportionnées au passage qu'elles déterminent. On voudrait voir à leurs sommets tronqués des phares à lumière électrique qui, pareils à deux soleils, argenteraient les flots jusque dans les profondeurs de ses anses nombreuses. Trois états indépendants : les républiques de Nicaragua, de Salvador et de Honduras confinent avec cette mer intérieure, d'où émergent plusieurs petites îles formées de roches brisées, sur l'une desquelles est bâtie la ville honduréenne d'Amapala. Plusieurs rivières assez importantes : le Choluteca, le rio Négro, le Guascoran lui apportent leurs eaux par des embouchures marécageuses et des étangs salés recouverts de palétuviers inextricables.

Dès qu'on a franchi le détroit resserré entre les deux volcans, le golfe s'élargit, se renfle et s'étale entre la cordillère volcanique et l'échelon oriental, remplissant ainsi, exactement, la vallée et formant mille échancrures dans un pourtour verdoyant. Il a la forme d'un demi-vase couché, d'une gourde-ventrue, dont les deux anses, restées intactes, sont des volcans. La hauteur du vase, de la base au sommet du col, est d'environ 60 kilomètres, et son diamètre d'environ 90.

### *L'Estéro-Réal.*

Au sud de ce bassin, un large estuaire d'eau salée en prolonge la longueur jusqu'à cinquante ou soixante milles dans l'intérieur des terres. Cette longue érosion, tortueuse et profonde, où la marée remonte à trente milles, se rétrécit peu à peu, et se prolonge à sec, sous forme de ravin, jusqu'au milieu de la plaine stérile du *Conéjo*. Elle a l'apparence d'un grand fleuve, tranquille à son embouchure, — comme tous les fleuves, — et qui semblerait alimentée par des rivières importantes, mais il n'en est rien : ce sont de simples ruisseaux, souvent taris dans la saison sèche, incapables de lui imprimer le moindre courant ou d'augmenter d'une façon appréciable le volume de ses eaux.

On s'est demandé quelle pouvait être la cause de cette originale formation, évidemment contemporaine du golfe, auquel elle est attachée comme la queue d'un cerf-volant. J'ose dire que dans les diverses réponses que j'en ai lues je n'ai rien trouvé qui put donner satisfaction à mon entendement. Sans pouvoir refuser aux forces souterraines la puissance de relever ou d'abaisser un espace quelconque, même en lui imprimant les formes les plus capricieuses, il m'a semblé que ces méandres multipliés, que l'on observe dans cette longueur disproportionnée à la largeur, étaient plutôt le résultat du travail des eaux. Ces vestiges indiqueraient un courant disparu.

### *Le rio Nègro.*

Les volcans et les tremblements de terre sont la cause, même de nos jours, de modifications considérables dans cette région tourmentée : ainsi le rio Négro qui, autrefois, débouchait directement dans la baie, a été totalement obstrué par les cendres de la terrible éruption du Coségüina, en 1835 : il se forma un nouveau lit au nord-ouest, au pied du volcan Guanacaure, par où il versa ses eaux dans les lacs fangeux qu'on appelle *Salinas-Grandes*. En 1844, à la suite d'un tremblement de terre, ce lit fut fermé et le rio, coupant son lit primitif, courut à l'opposé, au sud-ouest. Ce deuxième lit fut abandonné à son tour, en 1853, après une grande crue, et le rio s'en alla directement au sud se déverser dans l'Estero-Réal.

### *Le rio Lempa.*

L'important rio Lempa prend sa source dans le lac Guijar, situé sur les confins du Gua-

temala, au pied de *los Altos*, précisément au point où la cordillère volcanique, là, unique, se bifurque d'avec son échelon oriental. Il coule au fond de la vallée qui en résulte, se grossissant des affluents qui descendent de ces deux chaînes, et il se dirige, pendant cent lieues, droit au sud, vers la baie de Fonséca; quand, brusquement arrêté par les déjections du volcan Guanacaure, il abandonne tout à coup sa direction rectiligne, et, par un angle droit, se jette, à l'ouest, dans le Pacifique, par une fissure profonde, de 100 mètres de large, taillée à pic dans la chaîne volcanique.

*La Barca.*

C'est la fissure de *la Barca* qui, à quelques lieues au nord du volcan Conchagua, coupe perpendiculairement la chaîne volcanique, dans un sens exactement parallèle à l'entrée de la baie. N'est-il pas évident que cette direction seule indique que la formation de cette crevasse est due à l'affaissement de la montagne entre les volcans du Conchagua et de Coségüina? Cet affaissement se trouvant au sud est-il rien de plus naturel que de concevoir la montagne fléchissant sur cet axe et se brisant nécessairement au nord?

Si une puissance imaginaire relevait le tronçon fléchi, — sur lequel est dressée la masse de Conchagua, — les deux lèvres béantes de la fissure se ressouderaient exactement par leurs strates correspondantes, et l'on verrait le rio Lempa se gonfler dans la vallée, reprendre son ancienne route à travers les scories du Guanacaure et précipiter ses eaux dans la baie de Fonséca.

La fissure de la Barca est donc la démonstration frappante de l'affaissement de la cordillère à Fonséca.

*Affaissement à Fonséca.*

Rien n'est plus ordinaire ni plus fréquent, dans les révolutions géologiques, que ces affaissements. Les savants les ont constatés sur tous les points du globe, même là où ils ne pouvaient leur assigner une cause immédiate ou rapprochée. Ici, elle est palpable : entre deux bouches à feu colossales comme celles de Coségüina et de Conchagua, non loin du Guanacaure et des volcans des Marrabios et de Salvador, dont les cratères ont vomi sur la terre un volume de laves incalculable, on comprend qu'il ait pu se creuser des cavités souterraines d'une ampleur assez vaste pour engloutir une parcelle de la cordillère. L'effet obtenu n'est point au-dessus de la cause. Ces titans sont de taille à creuser une mer. Si la baie de Fonséca toute entière n'a point remplacé et comblé le vide que leurs déjections ont laissé, ce vide est encore béant et menace le pays d'autres effondrements. C'est dans ces cavités profondes que se forment et résonnent ces détonations épouvantables, semblables à un tonnerre lointain, que les habitants appellent des *retombos* et qui se produisent parfois par les temps les plus calmes et sans un nuage au ciel.

Quand on mesure les amoncellements de cendres, — rien que des cendres, — que l'éruption du Coséguïna, en 1835, a lancées hors de son cône tronqué, engloutissant la forêt vierge et détournant le cours du rio Négro sous ses particules les plus pesantes pendant que les plus ténues, en suspension dans l'atmosphère, obscurcissant les rayons du soleil, étaient emportées jusqu'à Kingston (Jamaïque), jusqu'à Bogota, dans un rayon de six cents lieues; quand on se rappelle la ville de San-Salvador, absolument détruite deux fois depuis vingt-cinq ans, menacée encore au moment où j'écris (1); quand on a dormi hors des maisons, pendant des mois consécutifs, dans la crainte d'un écrasement par leur chute, on ne peut s'étonner d'un affaissement minime, très-lent peut-être, qui, pour produire les effets constatés, n'a eu besoin que d'une profondeur d'une centaine de mètres sur une longueur de dix-huit milles; on s'étonne même que, sous l'effort et le travail souterrain des cinq cents bouches infernales qui se dressent dans l'isthme,

(1) Depuis trois mois, les journaux du Centre-Amérique s'occupent des tremblements de terre qui bouleversent le Salvador. Deux cônes se sont élevés au milieu du lac d'Ilopango, dont les eaux, tout à coup chaudes, ont fait périr le poisson, dont la putréfaction infecte la région.

semblent indiquer la largeur de l'ancien fleuve. Au nord-est du lac de Managua la masse aqueuse est radicalement interrompue par le *llano del Conéjo*, au milieu duquel commence, sous forme de ravin, le long estuaire-royal où, de la baie de Fonséca, remonte la marée. Au nord-ouest de la baie, après une autre interruption étroite, on trouve le fleuve Lempa qui descend du lac Guijar, situé au sommet de la vallée.

*La forme.*

Les lacs et la baie sont allongés dans une même direction; mais si, mentalement, on reconstitue, sur les jalons que nous avons signalés, les tronçons affaissés, les lacs de Nicaragua et de Managua traversés par la chaîne, présenteront l'aspect d'un fleuve dont l'ampleur exagérée, dans le lac de Nicaragua, s'expliquerait naturellement par le refoulement des eaux au-dessus de la gorge étroite du San-Juan. L'irrégularité du golfe de San-Antonio même, — au nord-est du lac de Managua, — que le passage de ma chaîne reconstituée ne corrige pas, aurait sa raison d'être dans ce fait que ce golfe serait l'antique estuaire du rio Grande de Matagalpa, rejeté à l'ouest, dans la gorge de Tamarindo, lors de l'apparition du volcan Güisisil.

La forme elleptique du grand lac lui vient du renflement de sa rive occidentale, causé par l'affaissement de la cordillère Ce renflement. est plus prononcé entre l'île de Zapatera et le volcan Orosi, parce que, là, la section affaissée est la plus importante. Entre le Zapatera et le Mombacho elle est représentée par la baie circulaire de *Charco-Muerto*. La rive orientale, restée intacte, a conservé dans la vallée la ligne régulière d'un grand fleuve.

La reconstitution mentale à travers le lac de Managua de la chaîne affaissée entre Chiltepe et Momotombo, entre Chiltepe et les sierras de Managua, donnerait à ce lac la forme et l'aspect d'un fleuve se raccordant exactement avec l'isthme bas et marécageux qui sépare les deux grands lacs et qui est occupé par les étangs de Tisma, de Jéniséro et par l'estéro Panaloya.

*Les amorees.*

En dehors de la forme fluviatile, détruite par les affaissements distincts, il est resté dans la vallée des empreintes inexplicables sans le passage d'un grand courant : ainsi la communication de ces masses d'eau n'est interrompue que sur des points étroits déjà expliqués; mais outre le peu de relief de ces séparations et leur étroitesse, il faut considérer que celle-ci est encore diminuée par des échancrures profondes : c'est un bras de la baie de Fonséca, se rétrécissant jusqu'à former l'estero-réal, — tortueux comme un fleuve, — qui s'étend jusqu'aux confins du lac de Managua; ici c'est une espèce d'estuaire, de petit golfe du lac, dirigé contre l'estero-réal, qui semble avoir été creusé par la chute, par le déversoir des eaux qu'il charriait avant l'affaissement de Fonséca. Au sud-est du même lac c'est d'un autre prolongement ou estuaire de 2 kilomètres de longueur que se détache l'estuaire Panoloya. Est-ce que ces amorces que le courant actuel, insensible ou nul, n'a pu creuser ne rappellent pas clairement l'ancien lit d'un fleuve, ne sont pas les empreintes d'un grand courant disparu?

*Les érosions.*

Que si la vallée charriait, avant la rupture de Fonséca, la totalité des eaux de son vaste bassin, il est indubitable que les niveaux des lacs-fleuve étaient alors beaucoup plus élevés qu'aujourd'hui : c'est de quoi témoignent les stries horizontales que l'on remarque sur les parois verticales des rochers qui ourlent les rivages nord et sud du lac de Managua. Ces stries sont creusées à des hauteurs que les niveaux actuels n'atteignent jamais et elles sont exactement semblables à celles que les eaux creusent encore aujourd'hui, bien en dessous, sur les mêmes rochers. N'est-ce pas là un signe frappant de la diminution des eaux?

Le trop plein du lac de Managua s'opère dans celui de Nicaragua sous un rocher de

quelques mètres de hauteur que les plus grandes inondations ne recouvrent pas : cependant son sommet usé, nu et lisse, est labouré de stries profondes que les eaux seules ont pu creuser. N'est-ce pas encore une preuve du même genre?

*Les cailloux roulés.*

Sur le premier gradin de l'échelon oriental, à San-José près de San-Ulbado, à l'hacienda *Pédernal* (ce nom signifie : agglomération de cailloux); sur la côte du grand lac; dans le *llano Ostocal*, à l'hacendia de San-Ildefenso, dans le *llano del Conéjo*, à l'est et au nord du lac de Managua, on rencontre des cailloux roulés innombrables attestant que le courant d'un fleuve les y a déposés. Cependant, on ne rencontre pas de dépôts semblables, surélevés sur les plages occidentales des lacs par la simple raison qu'alors elles n'étaient pas plages, puisqu'une chaîne continue traversait un espace dont l'affaissement a constitué les lacs; puisque dans cette disposition, la chaîne, limite régulière de la vallée était nécessairement le rivage d'un fleuve.

*Les alluvions des isletas.*

Il est impossible d'expliquer les alluvions qui recouvrent les petites îles, — cet entassement de rochers détachés de la cime de Mombacho, sans la pensée que ces îles furent, pendant des siècles, sous les eaux; or, aucune crue du lac n'étant capable de les avoir submergées, leur émergence est due à la chute du niveau du fleuve, transformé en lac, survenue infailliblement quand les eaux du haut bassin se jetèrent dans les ouvertures de Fonséca.

M. Lévy, déjà cité, dit, page 144 :

« On peut dire encore que le lit des lacs n'a pas changé seulement une fois, mais plusieurs, parce qu'au sud de Zapatéra on voit des petites îles dans lesquelles on remarque des couches de cendres qui renferment des signes indubitables (par exemple : des coquilles) d'avoir été affaissées sous les eaux; ce qui indique au moins deux mouvements : l'un indiquant que cette partie du sol fut affaissée alors qu'elle était couverte de cendres, et l'autre qui souleva, à la hauteur où on les voit aujourd'hui, ces cendres, modifiées par leur longue permanence sous les eaux. *La nature de ces coquillages prouve, au surplus, que ces eaux étaient douces.* »

Comment peut-il attribuer ce phénomène à cette espèce de danse verticale d'un espace de quelques hectares? Car elle a dû être limitée, nécessairement, à cet espace puisque si le lac avait partagé les mouvements, le phénomène ne se fût pas produit, et puisque la présence de ces alluvions n'est pas constatée, à quelques pas plus loin, sur l'île de Zapatéra et sur la côte occidentale du lac. Dans mon système, l'existence des îles et leur nature reçoivent une explication toute naturelle : dans la période annuelle des basses eaux ces îles étaient découvertes et elles reçurent la pluie de cendres; dans la période des grandes eaux elles étaient inondées et elles reçurent les alluvions et les coquilles; puis l'ouverture de Fonséca a creusé le retrait des eaux qui a mis les îles à découvert. De même apparurent sur le niveau baissé les ilots bas et fertiles qui longent le rivage oriental.

*Les gradins.*

L'ancien niveau est nettement marqué par un bourrelet régulier, formé d'alluvions ou de cailloux, inaccessible aux crues actuelles les plus fortes, et trés-visible sur le rivage oriental resté intact ainsi que sur certains points du rivage occidental que n'ont point affecté les affaissements. C'est ainsi qu'en montant du lac à Granada on voit très-bien que les grandes eaux de l'ancien fleuve atteignaient le sommet du grand *prétil* sur lequel est bâtie la petite église de Guadalupe : ce gradin incliné vers le lac est le rivage du fleuve amoindri, transformé en lac.

*Les alluvions du grand fleuve.*

Mais les signes les plus frappants du retrait des eaux sont indiqués par les alluvions

laissées à découvert sur un grand nombre de points. Ainsi, au sommet du rapide de Castillo il y a un espace de 2000 à 3000 kilomètres de superficie, sous la figure d'un triangle-rectangle dont l'hypoténuse est appuyée contre l'échelon oriental entre la gorge de Castillo et le fond du lac, et dont le sommet est fermé à San-Carlos d'un côté par le lac, de l'autre, par le fleuve.

Il est occupé par une plaine d'alluvions que les eaux ne recouvrent jamais; auxquelles, par conséquent, on ne peut en attribuer la formation. Cependant, si l'on imagine le retour dans la vallée des affluents qui ont été détournés dans le Pacifique par les ouvertures de Fonséca, on conçoit aussitôt que cet espace serait recouvert par les eaux. Il redeviendrait un estuaire tranquille, en dehors du courant, où, dans les grandes crues, les eaux arrêtées et refoulées par la gorge de Castillo déposeraient des alluvions nouvelles sur les anciennes. C'est-à-dire que le lac actuel serait prolongé jusqu'à la gorge de Castillo, véritable seuil géologique du déversoir San-Juan.

Une autre cause de ce dépôt, moins importante, c'est le rio Frio qui se jetait alors dans l'estuaire aujourd'hui comblé et formait sous les eaux une espèce de delta sous-lacustre.

Mais les quatre cinquièmes des eaux du haut bassin ayant été jetés hors de la vallée, le cinquième restant a pu passer dans la gorge sans obstacle, comme le trop plein d'un vase, au centre du thalweg rétréci; le niveau du fleuve, devenu lac, a baissé considérablement, et l'estuaire, peu profond, s'est transformé en plaine.

Il en est résulté que le point de départ du rio San-Juan, — alors véritablement à Castillo, — a été transporté à 75 kilomètres en amont, à travers la plaine d'alluvions découverte par le retrait des eaux. De même le rio Frio a avancé son cours au Nord, à travers les mêmes alluvions, présentant avec le San-Juan ce singulier phénomène de deux rivières très-rapprochées et parallèles sur un certain parcours qui coulent dans des directions opposées, et cette non moins originale particularité, — très-naturelle, d'ailleurs, que l'une naît au point même où l'autre meurt.

Le rio Frio continue d'avancer lentement sur le lac au milieu des alluvions qu'il dépose. Le triangle-rectangle s'élargit sur le même côté du lac par les transports de ses courants; mais ces nouveaux dépôts sont à un niveau inférieur aux anciens. Néanmoins j'estime que, dans la proportion des causes qui les produisent, ils indiquent qu'une masse d'eau beaucoup plus considérable a pu et a dû déposer les alluvions anciennes.

*La gorge.*

La gorge des « Chontalès », ou de « Castillo », ou du « San-Juan » est située au sud-est du Grand-Lac. Elle traverse l'échelon oriental au milieu d'une dépression générale très-prononcée. Elle est la suite, le prolongement de la grande vallée isthmique que je cherche à décrire, et l'unique déversoir de ce vaste bassin hydrographique. Sa forme évasée et l'inclinaison peu rapide de ses versants; son ampleur disproportionnée à la quantité d'eau qu'elle charrie aujourd'hui; le grand estuaire antique, comblé depuis, qui en est pour ainsi dire le commencement et l'amorce du côté du lac; ses sinuosités à travers les gradins étagés de l'échelon oriental; son éloignement de la ligne des volcans, etc.; tout indique qu'elle fut à l'origine, — ainsi que les vallées des fleuves, — le résultat d'un courant sous-marin. Avant même que cet échelon sédimentaire eut émergé, la grande vallée isthmique était creusée, sans doute, par quelque *Gulf-stream* du passé. C'est l'action continue de ce courant qui a commencé d'échancrer, vers la mer, la gorge qui devait recevoir le déversoir San-Juan.

Si cette gorge était une crevasse, une fissure volcanique, que le courant des eaux eût élargie, il faudrait qu'elle fût survenue postérieurement à l'apparition des volcans. Or, avant cet événement la grande vallée isthmique, sédimentaire, au milieu de laquelle la chaîne volcanique s'est élevée, eût été, nécessairement, un seul et vaste lac dont le trop plein devait aller quelque part. Puisque, dans cette hypothèse, la tranchée actuelle n'existait pas, les eaux auraient dû s'écouler dans le Pacifique, sur l'échelon occidental dont l'élévation est moindre que celle de l'échelon oriental, et cet écoulement eut dû laisser de son passage des traces ineffaçables : on ne les y voit pas. Enfin, pour être plus clair, si

la gorge était fermée, dans l'état actuel, par un barrage de 30 mètres de hauteur, le trop plein des lacs, réunis en un seul, se jetterait par plusieurs points de l'échelon occidental dans l'océan Pacifique.

Il semble donc résulter incontestablement de cette démonstration :

1° Que la gorge du San-Juan n'est point l'effet d'une cause volcanique ;

2° Qu'elle est due à une action aqueuse commencée sous la mer avant l'émersion de cette partie du continent ;

3° Que la vallée fut, en principe, la route d'un grand fleuve ;

4° Que ce fleuve a en partie disparu à la suite des ouvertures de Fonseca.

La gorge de Chontalès commence au rapide de Castillo, dont la chute est d'environ 3 mètres répartis sur une longueur de 500 à 600 mètres, et finit à celui de Machuca, à peu près de la même élévation, mais moins sensible parce qu'elle est répartie sur une longueur de 3 kilomètres. Entre ces points extrêmes on remarque dans le lit du fleuve, pendant la saison sèche, des roches émergentes autour desquelles les eaux bouillonnent sans courant sensiblement appréciable. On a écrit qu'elles ont été apportées par le fleuve et qu'elles proviennent des éruptions d'Ométépé, Madera, Monbacho, etc. ; mais outre que ces roches ne sont aucunement mobiles, elles n'ont rien de commun avec les trachytes de ces volcans. Ce sont des quartz et des schistes solides, formant des seuils, que la désagrégation a relativement épargnées en raison de leur dureté et qui correspondent exactement aux gradins étagés que le fleuve coupe. Entre ces seuils il y a des biefs tranquilles et profonds qui correspondent aux vallées. Il est évident que si elles eussent été apportées par le fleuve elles fussent restées dans ces cuvettes plutôt que sur les seuils, où je les vois immobiles, depuis quinze ans, malgré le formidable courant des grandes crues.

*Le Delta.*

A partir de Machuca, le fleuve s'incline au sud-est dans la dernière vallée longitudinale de l'échelon oriental et débouche de la montagne au point où l'affluent Sarapiqui en sort. Dès ce point jusqu'à la mer il est maintenu dans son lit par des berges d'alluvions qui rappellent un temps où l'isthme n'était composé que de la seule charpente montagneuse. C'est le commencement du Delta. Il semble que l'on pourrait calculer par l'épaisseur et la largeur de ce dépôt, — en prenant pour base la formation actuelle mesurée pendant un temps déterminé, — combien de siècles se sont écoulés depuis que la vague atlantique déferlait au pied de l'échelon oriental. On retrouverait sans doute, sous la terre végétale, les sables de l'ancien rivage, semblables à ceux que le flux amoncelle sur celui d'aujourd'hui, et dans cette argile arénacée, les désagrégations porphiro-basaltiques de la grande cordillère, mélangées aux scories et aux ponces vomies par les volcans des cinq républiques.

La hauteur de ces berges se maintient sur un parcours de 15 kilomètres, jusqu'au point où le fleuve se divise en trois branches : le San-Juanillo, le San-Juan et le Colorado. Là elle s'abaisse considérablement sans être, cependant, atteinte par les crues. Ce n'est qu'en arrivant sur la côte que le fleuve, débordant quelquefois par de nombreuses subdivisions dont la principale est le « *Taura* », remplit les marécages et recouvre les terres basses environnantes.

L'ensemble du delta est donc divisé en trois zônes d'épaisseurs différentes qui semblent répondre à trois états du fleuve : la première, du Sarapiqui au Colorado, au pied de l'échelon oriental, épaisse et très-fertile, semble avoir été déposée par des débordements qui n'existent plus. Il ne faudrait rien moins pour l'inonder que le retour des affluents antiques du fleuve : le Lempa, le Cholutéca, le Négro, le Guascoran, détournés dans le Pacifique par la brisure de Fonséca. La seconde zône, du Colorado au Taura, est l'œuvre du San-Juanillo, quand il portait, seul, à la mer, les eaux qui sont restées dans la vallée après l'affaissement de Fonséca. La branche San-Juan venant à s'ouvrir dans une direction générale plus rectiligne a collaboré à ce travail ; et son lit, s'élargissant, a bientôt accaparé la totalité des eaux du fleuve et tari ainsi le San-Juanillo.

*Les signes de l'ancien fleuve sur l'échelon occidental.*

La rupture de la chaîne volcanique à Fonséca et à travers le lac de Nicaragua n'a pas eu seulement pour conséquence de jeter hors de la vallée la plus grande partie des eaux de son bassin; elle a, de plus, par le déplacement de la ligne de partage des eaux entre les deux océans, entraîné dans l'océan Atlantique une partie de celles qui s'écoulaient dans le Pacifique avant l'affaissement de ces tronçons.

En effet, si l'on admet cet affaissement entre le volcan Mombacho et ceux de Miravalles et Orosi, sur la ligne indiquée, à travers le lac, par les jalons d'Ométépé et Madéra et par les îles écroulées de Zapatera et Solentiname, il en découle nécessairement que la montagne affaissée fût la ligne de partage et que les eaux de son versant occidental ne pouvaient s'écouler que dans le Pacifique. Que si l'on reconstitue mentalement cette cordillère, dont la disparition a élargi le fleuve et l'a transformé en lac, il en résulterait, entre elle et l'échelon occidental, un bassin de forme ovale d'environ 100 lieues de superficie où plusieurs rios accumuleraient leurs eaux sous la forme d'un lac, et, leur niveau s'élevant peu à peu, le surplus s'en irait forcément par le sommet du bourrelet calcaire dans l'océan Pacifique. Le col par où s'établirait ce déversoir serait évidemment le plus bas de l'isthme.

Or, un lac et un déversoir, ayant duré pendant toute une période géologique, n'ont pu disparaître sans laisser sur le sol des empreintes profondes; si je parviens à démontrer que le lac a existé et que le col de son déversoir existe encore, n'aurai-je pas prouvé que la barrière, — sans laquelle ils ne peuvent avoir été, — fut, autrefois, debout?

*L'ancien lac occidental.*

Entre la ligne des volcans qui traverse le lac et l'échelon calcaire qui longe le Pacifique, il y a un espace, — autrefois vallée longitudinale, — en partie occupé par le renflement du lac et le reste, par une plaine inclinée vers le lac de 0 à 30 mètres au-dessus de son niveau. Là sont situés la ville et les villages qui composent le département de Rivas, Nandaïme, qui appartient à celui de Granada, et les plus riches haciendas de cacao du pays. Plusieurs petits rios, qui naissent dans le bourrelet, la traversent et se jettent dans le lac; les principaux sont l'Ochomogo, Gil-Gonzalès, las Lajas, la Sapoa.

J'ai vécu pendant quinze ans entre les ravins de l'Arroyo et de Médina, précisément au point où commence la montée du plateau de Jinotépé. C'est dire que j'ai exploré cette région dans tous les sens et que je crois la bien connaître. J'y ai creusé des canaux et ouvert de grandes carrières, des tranchées profondes et des fondations; j'ai examiné celles qu'ouvraient d'autres habitants, les puits qu'ils ont creusés; j'ai vu les couches, taillées à pic, du ravin de Médina; partout, sous l'argile plus ou moins profonde, j'ai trouvé un tuf stratifié en couches épaisses, séparées les unes des autres par des lignes horizontales. Cette roche est toujours assez tendre pour être taillée ou plutôt coupée à la hache comme du bois. Quand je vis ces matériaux, je les jugeai d'abord impropres à la maçonnerie. Il me semblait que leur peu de consistance ne résisterait pas à la pluie; que cette espèce de terre durcie se délaierait sous une ondée. J'avais sous la main le calcaire bleu du bourrelet ou, un peu plus loin, les roches ignées de Mombacho; mais les maçons du pays ne peuvent et ne veulent pas travailler ces roches dures. Je dus donc employer le tuf dont je choisissais les couches inférieures, plus dures, négligeant les amas de billes qui n'étaient pas assez cimentées ou les couches supérieures friables, sans cohésion. Je remarquai bientôt que cette pierre molle, — à cause de son extrême porosité qui permettait à la chaux une liaison plus intime, — formait un bloc homogène qui durcissait rapidement au soleil et dont le démolisssement était plus difficile et coûteux que le bâti.

Ces blocs noirâtres sont remplis de scories disséminées dans la masse, bien qu'aucun volcan limitrophe n'aie pu les apporter là; d'où je devais conclure que leur transport avait été fait par les eaux. On y trouve aussi, incrustés, des coquillages en forme de vrilles, des espèces que l'on rencontre abondamment dans les rios; de nombreuses em-

preintes de toutes dimensions, parfaitement moulées, dans lesquelles on recueillé la poussière des branches d'arbres décomposées qui les ont formées; quelquefois la branche avait assez de consistance pour maintenir et présenter sa forme naturelle qui s'effritait au toucher; le plus souvent, outre la poussière végétale, conservée dans l'empreinte, on pouvait recueillir l'écorce collée, attachée contre les parois. Dans la carrière de Médina, d'où j'ai tiré 10,000 mètres cubes de ce tuf pour bâtir la prise d'eau du même nom; au milieu d'un bloc compact que la poudre venait de partager en gros éclats, j'ai trouvé l'empreinte d'une branche qui mesurait 1 pied de diamètre et 2 mètres de longueur, avec sa fourche et ses nœufs bien dessinés. Une abondante poussière végétale remplissait à demi ce moule. Dans un autre endroit, au milieu de matières moins cimentées, c'est un tibia gigantesque bien conservé, intact, que nous avons trouvé. Il mesure 1 mètre 10 centimètres de hauteur, et son diamètre, à la rotule, 1 mètre.

Quelquefois une épaisse couche d'argile, très-peu arénacée, mélangée d'humus, noire et fertile, recouvre ces roches épaisses; ailleurs ce sont des plaines stériles formées d'argile plastique et de cendres volcaniques qui, dans la saison des pluies, se changent en *pantanos* infranchissables et où croissent, rabougris et clair-semés, les calebassiers qu'embellissent les orchidées aux fleurs variées, dont les branches sont chargées, et qui les font ressembler à autant de jardins suspendus.

D'où viennent ces sédiments exempts de calcaire, relativement récents, intercalés dans des formations antiques : les calcaires bleus du bourrelet et les roches ignées de la ligne volcanique? Comment la mer les y eût-elle déposés sans affecter le bourrelet de 25 kilomètres qui l'en sépare, sans le recouvrir des mêmes sédiments? N'est-il pas évident que ces tufs ont été déposés par les eaux douces sous forme d'argile, de sable, de scories et de cendres, cimentés par le temps et transformés en roches molles.

Dans tous les cas, on ne peut nier qu'ils ont été sous les eaux. Est-ce le lac actuel qui a pu, dans le passé, déborder sur cet espace, et qui aurait atteint les tufs du Valle-Menier, situés à 30 mètres au-dessus de son niveau actuel? Où sont les causes de cette augmentation des eaux capables de produire cette inondation et où sont celles qui les auraient diminuées? Le retour dans la vallée des affluents que la rupture de Fonséca en a soustraits serait insuffisant pour que le niveau du lac atteignît à cette hauteur; ni aucun signe, sur aucun point, ne révèle qu'il aie pu jamais y atteindre.

D'ailleurs, la stratification de ces tufs n'est pas horizontale : elle incline vers le lac de 2 centimètres par mètre, ce qui indique que sa formation ne provient pas du lac; mais cette inclinaison tend à fortifier l'opinion d'un affaissement, dans le lac, sur la ligne des volcans.

Alors tout s'explique très-naturellement : la ligne des volcans présente les vestiges d'une cordillère jadis debout, faisant fonction de partager les eaux entre les océans; la plaine, enfermée dans cette barrière, était, nécessairement, un lac alimenté par les versants environnants : l'Arroyo et Médina lui apportaient le trop plein du lac de Jinotépé, avant qu'il fût précipité dans les profondeurs insondables du lac de Masaya; l'Ochomogo, Gil-Gonsalès, Sapoa, étendus, depuis, dans la plaine séchée, disparaissaient en partie sous la nappe d'eau, dont le trop plein s'en allait, sur le bourrelet, dans l'océan Pacifique.

*Le Col « los Camarones. »*

Il y a à Nicaragua un ingénieur allemand qui a consacré, sans grand profit, vingt années de sa vie au service de cette république et à l'étude de sa topographie. Il a fait la seule carte du Nicaragua que l'on puisse consulter avec fruit et il a été le guide et le collaborateur intrépide de toutes les explorations scientifiques, relatives au canal, que l'on a faites depuis vingt ans. Pas un indien n'a plus marché que lui, n'a vécu plus sobrement de *tasajo* et de *tisté*; pas un Nicaragüense, mieux que lui ne connaît son pays. Ni les fourrés inextricables, ni les fondrières, ni la chaleur, ni les insectes ne pouvaient l'arrêter quand il s'agissait de vérifier un passage possible, de prendre la hauteur d'un col, de mesurer un plateau, d'ouvrir des *piquetés*.

Un soir je le vis arriver au Valle-Menier. Il me conta qu'en traversant les horribles *pan-*

La troisième zone s'est formée depuis que la branche Colorado s'est ouverte dans une direction plus rectiligne encore. Elle emporte aujourd'hui les sept huitièmes des eaux du fleuve et tarit nécessairement la branche San-Juan de la même façon que celle-ci a tari le San-Juanillo. Il en résulte que la totalité des matières en suspension est entraînée dans la mer par le Colorado et que le San-Juan est devenu impuissant à repousser de ses bords changeants ces mêmes matières que la mer y amène et dépose : de là la bande de sable sur laquelle Grey-Town est bâtie et celle qui ferme son port : la pointe de Castilla.

La végétation même, par ses essences diverses sur chacune de ces zones à fertilité graduelle, semble en indiquer et les âges et les causes : c'est ainsi que la pointe de Castilla, aux sables purs, dénudés, montre qu'à sa formation, en cours, ne concourt, avec la mer, qu'un rio impuissant à déborder ; le court gazon et les broussailles qui recouvrent la bande de Grey-Town révèlent une certaine quantité de limon déposé quand la branche San-Juan était mieux alimentée, et pouvait, dans les crues annuelles, franchir ses basses berges. C'est la région des herbes. Autour des lacs et dans les marécages, intercalés entre les deux branches taries, croissent les palétuviers, aux mille racines enchevêtrées, les palmiers *nains*, dont les branches, partant du sol, gracieusement recourbées, forment des couronnes de sept à huit mètres de hauteur. Ce sont tantôt des espaces recouverts de plantes à feuilles monumentales qui les font ressembler à des champs de bananiers et tantôt des prairies exubérantes, impénétrables, où les herbes géantes, toujours vertes, n'ont jamais été foulées que par les caïmans qui dorment au soleil.

Dans cette atmosphère humide et surchauffée, pullule le moustique malfaisant, et sous cette verdoyante végétation grouillent des crapauds de proportions phénoménales, dont les graves et sonores concerts s'entendent au loin. Peu à peu, les essences forestières conquièrent leur place sur un terrain plus solide que l'humus accumulé depuis des siècles a rendu plus nutritif. Enfin, les jénicéros, les cèdres, les pochotes, les céibas, les nispéros, etc., ces géants de la forêt vierge, reliés par des lianes monstres, forment des dômes suspendus sur les colonnes de leurs troncs, sous lesquels croissent le délicat et précieux caout choutier et les cacaoyers sauvages. La hache de l'homme n'a jamais résonné dans ces silencieux et sombres déserts ; c'est la tempête qui, seule, renverse sur le sol ces arbres séculaires quand leur vitalité est épuisée.

*Mode de formation.*

Ainsi, dans les temps antiques, le fleuve San-Juan a formé sa première barre dans la mer, au sortir même de la gorge des Chontalès. Sous l'impulsion des vents de cette région qui soufflent, pendant toute l'année, dans une aire comprise entre le sud-est et le nord-est, la vague énorme, venant de loin, a plaqué contre son embouchure des amas de sable sur lesquels le fleuve allongeait son cours au nord. Les lacs et les marécages qui sont en arrière de Grey-Town et qui constituent la branche appelée « San-Juanillo », sont les vestiges d'une ancienne embouchure. La position, la direction et la forme de ces masses liquides, stagnantes, indiquent qu'elles furent, dans le passé, l'unique artère du fleuve, quand la mer roulait ses vagues sur l'espace occupé aujourd'hui par les branches San-Juan et Colorado.

Alors, le flux constant déposait sur sa rive droite la bande de sable sur laquelle on a bâti Grey-Town. On voit, on compte encore, sur cette surface, les rides symétriques, semblables à des sillons, que les vagues y ont formées. Le fleuve, longeant la côte, avançait sur sa barre et s'écoulait lentement dans un lit tortueux et divisé. C'est alors que, dans quelque crue hivernale, il s'ouvrit un passage plus direct à travers l'étroite bande de sable que la mer plaquait sur sa rive droite.

La branche San-Juan accapara bientôt la totalité des eaux du fleuve, et sur ses barres successives, s'étendit, s'allongea également sur la côte, — comme le Juanillo et par les mêmes causes, dans la direction du nord. Le phénomène est visible, la mer continuant de nos jours d'élever sur la seconde branche du fleuve une bande de sable exactement pareille, — même dans sa forme géométrique, — à celle qu'elle éleva jadis sur la rive droite du Juanillo ; c'est la pointe de Castilla, devant le port actuel, bientôt lac, semblable

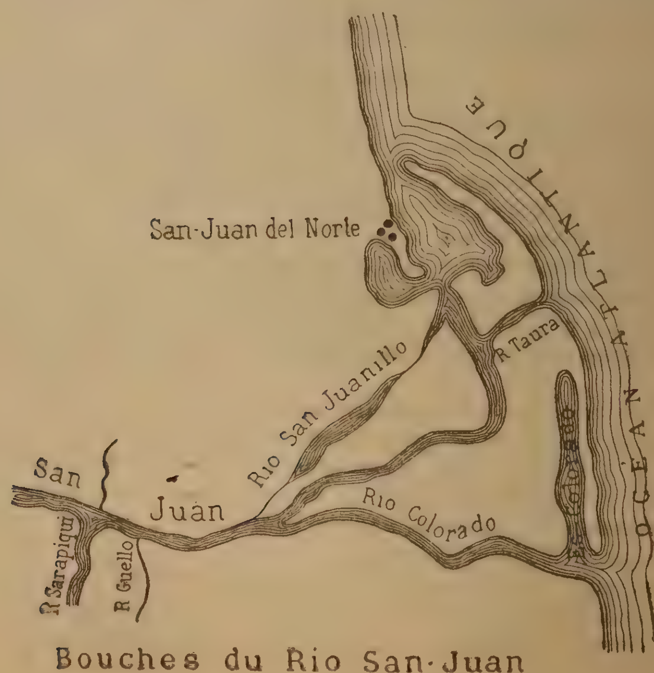
à la bande de Grey-Town, enveloppant un lac, ancien port. Le fleuve, lui-même, ralenti dans ces méandres, obstrué à son embouchure, allongé démesurément dans son cours, a rompu, une seconde fois, la digue de sable qui le séparait de la mer et a repris la dirction rectiligne que sa nature exige.

Ainsi s'ouvrit la puissante branche du Colorado qui n'a laissé à celle du San-Juan que la huitième partie des eaux du fleuve; et pendant que son formidable et majestueux courant lui creuse un lit plus large et plus profond, sur un parcours abrégé, le tortueux San-Juan, désormais sans force et sans courant, se remplit d'îles et de sables qu'apportent les crues annuelles. La pointe de Castilla se solidifie et s'élargit. Quelquefois elle reste fermée pendant plusieurs jours. Le port s'envase; la végétation s'en empare et les vaches paissent aujourd'hui, où les frégates, autrefois, laissaient tomber leurs ancres.

*Grey-Town.*

L'abandon du port de Grey-Town est une question de temps peu éloigné et subordonné au mince filet d'eau qui l'alimente, à peine capable d'y laisser pénétrer une barque. Quand la branche San-Juan sera totalement obstruée vers le Colorado, elle se fermera irrévocablement à son embouchure. Le port sera transformé en lac. La population, bloquée des côtés de la terre et de la mer, sans autre ressource, sur cette plage stérile, que celle du trafic ordinaire d'un port, émigrera à l'embouchure du bras Colorado. Déjà le transit, pendant la saison sèche, chaque année, emprunte ce profond canal, sans obstruction, désormais seule route praticable pour pénétrer dans les lacs intérieurs.

Cet avenir redouté inspire aux Nicaragueuses les plus vives alarmes. Il a été question de remédier à cette situation en rejetant dans le bras San-Juan, par un barrage, les eaux du Colorado; mais, outre que des considérations politiques s'opposent à cette dérivation, ce travail présente des dangers et des difficultés matérielles presque invincibles, sans la certitude de balayer par ce moyen le port de Grey-Town envasé; en effet, sait-on si le courant détourné se porterait sur ce point? ou n'emporterait-il pas plutôt, sous une inondation, la ville et le port?




Bouches du Rio San-Juan

*tanos* (fondrières) de « *las Ramadas*, » où sa bête avait failli le laisser dans l'argile noire et gluante, il avait vu une chose curieuse : le soleil se couchant très-horizontalement sur le Pacifique, à travers le bourrelet.

— « Comprenez-vous, me dit-il, il y a là un passage, un col inconnu pour le canal. D'ici demain, je vais aller m'en assurer. »

Au frais relatif du soir, sous la vérandah, nous causâmes de l'improbabilité de cette solution de continuité qu'on n'apercevait pas des hauteurs voisines. Il est vrai que des inégalités de terrain, des replis peu prononcés disparaissent sous l'énorme végétation de la forêt vierge. Mais ni le moindre ruisseau, ni le moindre vestige de volcan éteint ne laissait la soupçonner sur ce point,

Le lendemain il en revint enthousiasmé. La coupure existait réellement à une hauteur de 16 mètres au-dessus du niveau du lac et débouchait dans des ravins profonds qui communiquent avec le rio Escalante, sur le versant très-étroit du Pacifique. Son lit, absolument sec, est tapissé de cailloux roulés comme celui d'une rivière tarie, dont il a la forme. Tout indique qu'un courant l'a creusé. Où sont les causes de son existence passée et de sa disparition, dans une formation qui appartient à l'époque géologique secondaire dont tout atteste l'immobilité ?

Je ne recherchai pas à résoudre cette question. La découverte de Von Sonnenstern m'apparut alors, ainsi qu'à lui-même, comme une de ces bizarreries, souvent inexplicables, si fréquentes dans la nature. Ce n'est que plus tard, aujourd'hui, en m'efforçant d'établir qu'une fraction de cordillère a disparu, en reformant mentalement la topographie antérieure à cette disparition, que le « *col de los camarones* » m'apparaît avec sa raison d'être comme une preuve inattendue, naturelle, nécessaire et forcée ; comme un argument solide, irréfutable de ma démontration.

En effet, ce col creusé par les eaux et desséché, — sans cause immédiate, — sa forme, ses cailloux et la continuité de ces caractères jusqu'au ravin disproportionné où le petit rio Escalante prend sa source : cette coupure, enfin, suffit seule à résoudre les problèmes, arides et laborieux que j'ai posés, à savoir : que la chute de la cordillère, — par la puissance volcanique, — dans la baie de Fonseca et dans le grand lac de Nicaragua, a entraîné la destruction du fleuve dans la vallée et celle du lac occidental dont elle était l'antique déversoir. Si la cordillère debout exige impérieusement un lac, celui-ci, à son tour implique et explique le col ; de même que la cordillère étant admise abaissée, le col-déversoir révèle un lac disparu par cet abaissement.

Ces significations sont écrites sur le sol en caractères immuables qui, dans l'éternité du passé, datent d'hier. Pour les combattre ou les récuser il ne faudrait rien moins que nier leur existence : ce qui serait absurde.

Quand on considère cette concordance de circonstances groupées sur un même point, — le plus étroit de l'isthme, — on est tenté de se demander si la nature elle-même, ne s'est pas proposé de consommer le percement du canal, et l'on s'étonne à bon droit, — alors qu'il paraît si facile de compléter l'œuvre qu'elle indique, — de voir les hommes les plus compétents se combattre et disputer pour faire prévaloir des tracés rivaux, incomplétement étudiés puisqu'ils ne sont pas basés sur ses indications : « Le *col de los Camarones* » et le « *llano del Conéjo* » sont les portes entr'ouvertes des deux océans.

---

## CONCLUSIONS

Les conséquences qui résultent de cette étude, sont les suivantes :

1° La grande barrière qui sépare les deux océans est renversée, sur deux points à Nicaragua. Ces deux brèches facilitent singulièrement l'établissement d'un canal à écluses. Sa route économique et naturelle est le Colorado, les lacs de Nicaragua, le llano del Conéjo, l'estéro-réal, la baie de Fouséca. La longueur relative de ce trajet serait rachetée par la facilité du percement du canal dans le passage de l'ancien fleuve. Que si la durée de cette

traversée, — peu appréciable dans la totalité d'un long parcours, — était un obstacle à son adoption, le « Col de los Camarones » sur l'échelon occidental, est dans la ligne la plus directe pour passer du grand lac dans l'océan Pacifique.

2° La bande de terre, au-delà de la cordillère américaine, n'offre aucun des éléments naturels nécessaires au progrès : l'espace y manque pour une grande population; son centre, aride, est désolé par la sécheresse éternelle; le Chili fertile, au sud, rapproché du détroit de Magellan, est médiocrement intéressé par le canal : il ne contribuera à son alimentation que dans une part restreinte; les Etats-Unis, au nord, non-seulement se suffisent à eux-mêmes, mais sont, de plus, appelés dans l'avenir à être les pourvoyeurs agricols, industriels et commerciaux de toute la région du Pacifique. C'est une pure éventualité que les pays asiatiques et océaniens donneront au canal un contingent de production. Ils ont la route de Suez. L'Australie et la Californie, florissantes, sont placées et outillées pour s'emparer exclusivement du commerce asiatique et océanien. Le canal interocéanique, — qu'il soit en Colombie où à Nicaragua, — ne peut donc compter, absolument, que sur l'action des 12 ou 15 millions d'habitants improspères qui vivent sur la bande du Pacifique. Comment a-t-on pu calculer que le produit de cette activité serait rémunérateur? Hé quoi! le canal de Suez alimente 5 ou 600 millions d'habitants et ne produit pas 40 millions annuels et vous dites que le canal américain produira 90 millions! C'est une véritable dérision.

3° Le canal américain ne présente pas les mêmes facilités d'exécution que le canal de Suez; ou plutôt, il offre une somme de difficultés plus coûteuses. Ce n'est point une plaine arénacée et marécageuse, un delta, qu'il s'agit d'approfondir : c'est un relief rocheux à Panama; c'est à Nicaragua, un fleuve à canaliser, des écluses à bâtir, une coupure à parfaire; une longueur de 275 kilomètres à franchir. Seules, les pluies annuelles, énormes, dont on ne se fait ici aucune idée, seront une cause de dépenses incalculables. Il serait certainement préférable, pour les éviter (si l'entreprise n'était absurde), de percer le tunnel de San-Blas, plutôt que d'ouvrir une tranchée à ciel ouvert sous des pluies malsaines, interruptrices et destructives de tout travail, à travers le Chagrès qui atteint parfois les proportions du Rhône! Selon que le canal sera fait sur un point ou sur un autre, il coûtera une deux ou trois fois plus que celui de Suez et il ne donnera pas la moitié du rendement, ni dans le présent ni dans l'avenir : c'est donc une entreprise commerciale desastreuse. Sans doute, l'utilité du canal reste entière et sa possibilité incontestable, c'est pourquoi il faut désirer qu'il soit entrepris, mais nous abstenir absolument de l'entreprendre.

Les états font chez eux, tous les jours et sciemment, des travaux dont le rapport n'est pas en proportion avec le coût; les particuliers, sur leurs propriétés, agissent souvent de même, parce qu'il en résulte, avec la somme inférieure d'utilité recherchée, une espècé de plus-value nationale ou, au moins, une satisfaction quelconque. On peut planter des arbres sur son sol avec l'unique espérance que nos successeurs en récolteront les fruits; mais sur celui du voisin, c'est vraiment folie si l'opération ne présente, en retour du capital et du labeur employés, des bénéfices d'autant plus élevés que les risques à courir paraissent plus grands. Or, dans l'affaire américaine, les bénéfices sont moins qu'aléatoires : ils sont nuls; on n'y entrevoit que des risques tant politiques que pécuniaires.

Plantons, creusons, bâtissons chez nous, même sans intérêt immédiat : le travailleur en vivra, nos enfants en jouiront. Mais, pour Dieu! abandonnons ces expéditions commerciales lointaines ainsi que nous l'avons fait des — expéditions militaires, — aussi dangereuses et néfastes les unes que les autres, — et conservons chez nous, pour nous, le capital qui est une force et nos travailleurs qui en sont une autre. Nous n'avons que faire de porter des salaires aux Chinois ou aux nègres des Antilles, en même temps que des cadavres français sous les tropiques, pour faire une œuvre utile aux Américains et aux Anglais et parfaitement inutile, ou à peu près, à nos intérêts maritimes et commerciaux.

En effet, si je relève dans les tableaux du Congrès international les chiffres, extrêmement exagérés, du tonnage probable qui doit passer par le futur canal, je trouve :

| | | |
|---|---|---|
| La part des Etats-Unis.... | 2,000,000 | de tonnes. |
| — de l'Angleterre... | 1,050,000 | — |
| — de la France..... | 356,000 | — |
| — des autres Etats.. | 356,000 | — |

Laissons donc ce travail à qui il incombe sous tous les rapports : aux Américains qui sont là à peu près chez eux et, surtout, gardons-nous d'y souscrire.

4° Un simple canal fluviatile, à écluses, du Colorado au lac Guijar, déjà fait par la Nature sur les $^4/_5$ de son parcours, relierait, à peu de frais, les deux Océans et les cinq républiques de l'Amérique centrale. Qu'elles s'unissent en un seul État pour compléter cette œuvre, amplement suffisante à leur trafic, et capable même de tenir en échec tous les canaux maritimes, possibles ou impossibles, de Panama ou du Darien. C'est la vraie solution pratique, économique et sensée, — pour longtemps encore, sinon pour toujours, de la question des canaux interocéaniques.

---

# SUR QUELQUES OUTREMERS

Par Charles Heumann.

## TROISIÈME MÉMOIRE (1)

(Voir *Moniteur scientifique*, 1re et 2e Mémoires, mai 1880, livr. 461, p. 511 et 523.)

L'étude quantitative de quelques-unes des réactions de l'outremer d'argent a fait constater entre les produits de dissociation de ce corps les mêmes rapports atomiques, quelle que fût la provenance de l'outremer bleu au moyen duquel il avait été préparé, que celui-ci ait été fourni par une fabrique de Marienberg, de Nuremberg ou de Lyon.

On peut conclure de ce fait que ces divers outremers ont une composition à peu près identique, ce qui est d'autant plus remarquable que les nombreuses analyses qui ont été publiées sont loin de s'accorder entre elles.

Nous avons communiqué précédemment nos recherches analytiques sur le bleu de Marienberg et les outremers d'argent et de potassium qu'il a servi à préparer. Nous avions trouvé que ces produits renfermaient trois fois plus d'atomes de métal monoatomique que de soufre. Mais nous ne nous sommes pas cru autorisé à construire d'autres théories sur cette base, car nos expériences n'avaient porté que sur le bleu d'une seule fabrique. Malheureusement, dans les travaux parus dans ces dernières années, on a omis de tenir compte des différences que peuvent présenter, sous ce rapport, les outremers d'origine différente, et ce sont les résultats obtenus avec un seul produit que l'on a étendus à l'outremer en général. Il est vrai que ces analyses sont des opérations pénibles et qu'il est fatigant de les répéter.

Aussi, malgré le grand nombre d'analyses publiées, il n'en est que bien peu qui puissent servir au calcul de la composition atomique de l'outremer, exempt d'argile et d'eau. Dans les premiers temps, on ne faisait pas de distinction entre l'outremer bleu pur et celui qui est bleu rougeâtre (parce qu'il a été préparé avec une addition de silice ou avec une argile quartzeux); de sorte qu'à leur insu, les mêmes chimistes opéraient tantôt sur l'un de ces corps et tantôt sur l'autre. Souvent aussi on n'a eu égard, dans ces recherches, ni à l'eau, ni au résidu argileux, ni au soufre libre, ou bien on a employé l'outremer à l'état imparfaitement lavé, dans lequel il est livré par les fabriques.

Enfin, on n'a pas toujours eu soin de choisir, pour les analyses, un outremer de la meilleure qualité possible, possédant un pouvoir colorant maximum, et, sans cette pré-

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCIII, livr. 1 et 2.

caution, on ne peut arriver qu'à des résultats variables, vu que les outremers de qualité inférieure sont préparés avec des quantités différentes de silice, ajoutées à un bleu mal calciné, et qu'ils renferment un notable excès d'aluminium et de silicium.

Ces conditions, décisives pour la valeur de ce genre de travaux, manquent entièrement ou en partie dans les analyses plus anciennes qui, par conséquent, ne peuvent être d'aucun usage pour le calcul dont il s'agit. Les recherches publiées plus récemment sont, pour la plupart, dans le même cas. De toutes les analyses d'outremer parues jusqu'à ce jour, celles de R. Hoffmann sont les seules qui méritent une confiance absolue, tant à cause du choix rationnel des produits qu'en raison du soin consciencieux avec lequel les expériences ont été exécutées. Les résultats numériques y sont rapportés à l'outremer anhydre (l'eau a été dosée en pesant directement la quantité d'eau cédée au chlorure de calcium à la température rouge); la quantité du résidu argileux est également indiquée; on a ainsi toutes les données nécessaires. Le tableau ci-dessous contient les résultats obtenus par Hoffmann et ceux fournis par une série d'autres analyses, avec les rapports atomiques qui s'en déduisent.

**Analyses.**

| | Hofmann. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| Na | 17.05 | ..... | 17.30 | 17.16 | 17.14 | 17.3 |
| Al | 16.11 | 16.33 | 15.78 | 16.01 | 16.25 | 16.1 |
| Si | 18.00 | 18.24 | 18.06 | 18.11 | 18.33 | 18.2 |
| S | 8.04 | 8.36 | 8.18 | 8.05 | 8.42 | 8.4 |
| O | 40.80 | ..... | 40.68 | 40.67 | 39.86 | 40.0 |

| | Heumann. | | | | | Forcrand. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
| Na | 17.07 | 16.61 | K 25.19 | Ag 48.66 | 48.02 | 47.92 |
| Al | 16.13 | 16.47 | 13.84 | 9.23 | 9.43 | ..... |
| Si | 16.69 | 17.88 | 15.40 | 10.24 | ..... | ..... |
| S | 8.02 | 7.67 | 7.14 | 4.81 | ..... | ..... |
| O | 41.09 | 41.36 | 38.43 | 27.06 | ..... | ..... |

**Rapports atomiques.**

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M' | 2.95 | .... | 2.94 | 2.97 | 2.83 | 2.9 | 2.96 | 3.02 | 2.88 | 3.00 |
| Al | 2.33 | 2.27 | 2.24 | 2.31 | 2.24 | 2.2 | 2.34 | 2.50 | 2.25 | 2.23 |
| Si | 2.55 | 2.49 | 2.52 | 2.57 | 2.48 | 2.4 | 2.52 | 2.66 | 2.46 | 2.43 |
| S | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| O | 10.15 | .... | 9.96 | 10.12 | 9.5 | 9.5 | 10.27 | 10.81 | 10.76 | 11.27 |

I. Bleu pur de Marienberg. — Moyenne de fabrication I.
(R. Hofmann. *Notes sur l'Exposition de 1873, à Vienne.*)
II. Bleu pur de Marienberg. — Moyenne de fabrication II.
III. — — III.
IV. — — IV.
V. Marienberg. Produit très-pur.
VI. Marienberg. (*Annales de Liebig*, t. CXCIV, p. 10.)
VII. Marienberg, 1879. (*Annales de Liebig*, t. CXCIX, p. 262.)
VIII. Bleu préparé avec du vert de Nuremberg, chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique.
IX. Outremer de potassium préparé avec du bleu de Marienberg.
X. Outremer d'argent préparé avec du bleu de Marienberg.
IX. Outremer d'argent préparé avec du vert de Nuremberg.
XII. Outremer d'argent préparé avec du bleu de la fabrique de Guimet (Fleurieu sur-Saône, près Lyon). (Calculé par rapport à la substance anhydre, d'après la méthode indiquée dans les *Annales de Liebig*, t. CXCIX, p. 273.)

La composition des différents outremers présente une concordance surprenante. Rappelons que mes analyses ont été exécutées tout récemment avec un outremer de sodium de Marienberg et ses dérivés, tandis que celles d'Hoffmann datent de plusieurs années et ont été faites avec un excellent bleu, qui avait été préparé au moyen d'un vert de Nuremberg par un procédé de calcination particulier (dans une atmosphère d'acide chlorhydrique).

L'outremer d'argent du bleu de Nuremberg renfermant la même proportion d'argent que celui du bleu de Marienberg, ces deux bleus doivent nécessairement avoir la même composition.

De même, dans l'outremer d'argent provenant d'un bleu de la fabrique de Guimet, de Forcrand a trouvé une proportion d'argent, qui ne diffère pas sensiblement de celle des deux autres fabriques allemandes. D'ailleurs, l'outremer lyonnais ressemble encore aux deux autres par la proportion des composés oxygénés du soufre, qui est la même dans les trois produits.

Sur le bleu de Marienberg, nous possédons encore des analyses de Jul. Philipp (1) et de Lehmann (2), qui s'accordent avec les précédentes. Même parmi les analyses plus anciennes, il en est dont les résultats ne s'écartent pas notablement de ceux que nous avons donnés. D'autres indiquent une proportion inférieure pour l'aluminium, tandis que celle du soufre y est augmentée de la moitié.

Mais ces dernières analyses se rapportent sans doute au produit bleu rougeâtre, préparé avec une addition de silice, dont il ne sera pas question dans le présent travail.

Toutefois, comme, dans ces anciennes recherches, les précautions nécessaires n'avaient pas été observées, leurs résultats ne sauraient inspirer grande confiance.

Quant aux analyses que nous venons de citer, il eût sans doute été fort désirable qu'elles fussent exécutées sur des outremers d'un plus grand nombre de fabriques. Cependant, la concordance dans la composition des trois produits d'origine différente y est trop grande, croyons-nous, pour qu'il soit possible de l'attribuer au hasard.

Dans tous les outremers qui ont été analysés, le rapport du soufre au métal monoatomique est presque exactement comme 1 : 3. Pour l'aluminium, au contraire, le nombre atomique oscille entre 2.2 et 2.5, et, pour le silicium, entre 2.4 et 2.6. Cependant, il ne saurait y avoir de doute relativement à la valeur qui se rapproche le plus de l'outremer pur. En effet, au moment où il vient d'être formé, l'outremer subit toujours une certaine décomposition partielle au contact de l'air.

Le soufre et le sodium, sous forme de sulfate de soude, entrent en dissolution pendant l'opération du lavage, tandis que l'aluminium et le silicium, séparés à l'état de combinaisons oxygénées non volatiles et insolubles, restent dans la masse. Celle-ci doit donc renfermer plus de silicium et d'aluminium que l'outremer non décomposé.

En certains points aussi, le silicate formé ne rencontre pas suffisamment de sulfure de sodium pour pouvoir constituer avec lui de l'outremer. Ceci également doit avoir pour effet d'augmenter la proportion d'aluminium et de silicium dans le produit.

Ces faits sont si bien établis, que toute formule d'outremer sera erronée, si elle demande exactement la quantité de silicium et d'aluminium qui est contenue dans le produit de fabrique; car celui-ci contient toujours un excès de ces deux corps simples.

Ce qui précède explique en même temps pourquoi, dans les différents outremers, l'analyse trouve pour la proportion de l'aluminium et du silicium des valeurs variables; celles-ci diffèrent depuis 2 atomes jusqu'à 2.6. Ces valeurs doivent évidemment être arrondies et réduites à 2, de sorte qu'on peut admettre que les nombres d'atomes d'aluminium et de silicium sont doubles de celui des atomes de soufre. En déduisant l'excès de ces deux éléments et l'oxygène qui s'y rapporte, on trouve pour l'outremer et ses dérivés la formule atomique $\acute{M}^3 Al^2 Si^2 S O^{8.4-8.7}$.

Je ne me dissimule pas qu'en retranchant ainsi l'excès d'alumine et de silice, on s'écarte

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIV, p. 132.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1961.

de la réalité. Mais comme, dans les produits de provenance différente, on ne trouve jamais la même quantité de silicium et d'aluminium, et que, d'autre part, on ne peut purifier la substance par cristallisation, il faut bien ou se résigner à introduire cette correction, ou renoncer à connaître jamais la composition de l'outremer.

La formule atomique ci-dessus a été établie sur une base beaucoup plus large que toutes celles qui ont été données jusqu'à présent. Néanmoins, pour l'accepter comme l'expression exacte de la composition de l'outremer, il est nécessaire de pouvoir s'appuyer sur d'autres preuves encore. Ces nouvelles preuves à l'appui, nous les trouverons dans les réactions de l'outremer bleu et de ses dérivés, et particulièrement dans sa relation avec l'outremer blanc et avec les minéraux du groupe lapis-lazuli ou l'azulite.

### MODE DE COMBINAISON DU SOUFRE

Nous avons vu que, lorsque l'outremer d'argent est décomposé par un acide, le tiers de l'argent est précipité sous forme de sulfure. Le soufre de ce dernier composé constitue les 2.37 pour 100 (moyenne de 4 expériences) de l'outremer employé, affranchi d'eau et d'alumine; cela fait, à peu de chose près, la moitié du soufre total (4.8 pour 100).

Cette quantité de soufre, ou bien elle était déjà combinée à l'argent avant la décomposition de l'outremer, ou bien elle y était fixée à un autre élément, dont elle a été séparée par l'acide sous forme d'hydrogène sulfuré (ou d'acide hyposulfureux) qui a donné naissance au sulfure d'argent. Mais, ainsi qu'il sera démontré plus tard, ce soufre, dans l'outremer de sodium, est combiné non à de l'aluminium, mais à du sodium, et on a fait voir précédemment que l'argent occupe la place du sodium. Par conséquent, le soufre dont il est question avait été uni à l'argent. Ce qui le prouve encore, c'est que la quantité d'argent qui est précipitée coïncide avec celle qui ne peut pas être éliminée par l'ébullition avec du chlorure de sodium, tandis que les deux autres tiers de l'argent sont facilement séparés.

Quant à la seconde moitié du soufre contenu dans l'outremer d'argent, une partie en est isolée à l'état libre et se réunit au sulfure d'argent; une autre partie, plus petite, sous forme d'acide sulfureux, entre en dissolution, ou bien se dégage à l'état gazeux; une autre portion, enfin, peut être décelée dans la liqueur sous forme d'acide sulfurique. L'ensemble de ces diverses portions ne s'élève qu'à 2.4 pour 100, dont la majeure partie est du soufre libre.

Les combinaisons oxygénées du soufre ne prennent pas naissance au moment de la formation de l'outremer d'argent; elles existent déjà dans l'outremer bleu au moyen duquel on prépare ce dernier.

Ces combinaisons proviennent sans nul doute d'un sulfure décomposé par l'action de l'air, inévitable dans la fabrication. Certains chimistes, pourtant, ont considéré ces combinaisons oxygénées du soufre comme un élément essentiel de l'outremer bleu, et se sont livrés à des expériences laborieuses pour en étudier la proportion exacte.

Nous pouvons citer, sous ce rapport, les nombreuses analyses exécutées par J. Philipp dans le but d'expliquer les réactions qui ont lieu lorsque l'outremer vert est transformé en bleu.

R. Hoffmann a, par une méthode compliquée, déterminé les quantités respectives du soufre, dans les différentes formes sous lesquelles il se présente, après la décomposition de l'outremer par l'acide chlorhydrique. Cette méthode repose sur l'hypothèse que la solution d'iode, qui recouvre l'outremer que l'on décompose, oxyde les combinaisons sulfurées à mesure qu'elles sont produites et avant qu'elles n'aient le temps de réagir les unes sur les autres. L'inconvénient de ce procédé, c'est que le soufre, sous ses formes les plus importantes, est obtenu d'une manière très-indirecte.

Ainsi, pour avoir le soufre de l'hydrogène sulfuré, on retranche le soufre des acides hyposulfureux et sulfureux de celui qui est contenu dans toutes les trois combinaisons; puis le soufre libre est calculé au moyen d'une somme, dont on déduit le soufre de l'hydrogène sulfuré.

En appliquant sa méthode à un outremer bleu pur, qui, pour le reste de sa composi-

tion, était identique à celui que j'ai moi-même employé, Hoffmann n'a obtenu que 1.51 pour 100 de soufre formant de l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il a trouvé 0.48 pour 100 de soufre libre séparé d'un polysulfure, 0.74 pour 100 à l'état d'acide hyposulfureux et 0.55 pour 100 à l'état d'acide sulfureux.

La quantité de soufre qui forme de l'hydrogène sulfureux serait donc inférieure au $^1/_5$ du soufre total; et cependant, lorsqu'on décompose l'outremer d'argent, c'est la moitié du soufre qui est précipitée à l'état de sulfure d'argent. Cette diversité des résultats ne saurait être attribuée à une différence de composition dans la substance employée. Elle s'explique en partie par ce fait, que la moitié du soufre, qui, d'après Hoffmann, existe à l'état d'hydrogène sulfuré, forme également du sulfure d'argent.

Par la décomposition de l'outremer d'argent, au moyen d'un acide étendu, on arrive donc à un résultat d'autant plus rapproché de l'outremer pur, que l'hyposulfite s'est sans doute formé seulement d'un sulfure par réaction secondaire. Le dosage du sulfure d'argent n'a pas été influencé par la faible solubilité du sulfite d'argent; on en a la preuve dans l'égalité des résultats obtenus en décomposant l'outremer d'argent par l'acide chlorhydrique étendu et extrayant le résidu par l'ammoniaque (voyez le précédent Mémoire).

Nous avons dit que les combinaisons oxygénées du soufre ont été considérées par certains chimistes comme appartenant aux éléments essentiels de l'outremer. Cette manière de voir est aujourd'hui presque complétement abandonnée; elle est d'ailleurs en contradiction avec la faible proportion de ces composés. Cela étant, il était d'un grand intérêt pour les expériences dont il va être question, de pouvoir examiner un outremer bleu préparé à l'abri de l'action de l'air et exempt par conséquent des combinaisons oxygénées du soufre. Un tel outremer étant décomposé, le soufre doit se présenter, sans altération, à l'état des combinaisons qu'il forme dans l'outremer idéal.

J'ai voulu d'abord opérer à l'abri de l'air la transformation en bleu de l'outremer blanc de Ritter. Le chlore a été employé comme bleuissant, mais on n'a pu obtenir un bleu qui approchât seulement de la beauté et de l'intensité de l'outremer de fabrique de première qualité. On a aussi essayé avec l'acide chlorhydrique, qui a été conseillé par Knapp et Ebel, mais le produit n'a pas été beaucoup meilleur. On choisit alors pour point de départ l'outremer vert de Nuremberg; on commença par en doser le soufre de la manière suivante :

Le vert, parfaitement lavé, fut délayé soigneusement dans un excès de solution de sulfate de cuivre et décomposé par l'acide sulfurique étendu. La liqueur, rapidement séparée du précipité de sulfure de cuivre, se colora en violet à la première goutte de permanganate de potasse en solution très-étendue qu'on y fit tomber; elle était donc dépourvue d'acide sulfureux.

Une autre portion de la substance fut portée à l'ébullition avec de l'eau, dans une cornue, et décomposée par l'acide chlorhydrique. Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, on filtra. La liqueur, traitée par le chlorure de baryum, ne donna qu'un léger trouble. Par conséquent, l'outremer vert était absolument pur de sulfites et d'hyposulfites, et ne renfermait qu'une quantité minime de sulfate.

Pour la transformation en bleu, on se servit d'acide chlorhydrique. L'outremer vert fut chauffé légèrement, dans un tube à combustion, dans un courant d'hydrogène sec et purifié par une solution de permanganate de potasse, jusqu'à l'expulsion de l'air de l'appareil et de l'eau contenue dans l'outremer. Puis on fit, pendant assez longtemps, traverser le tube, chauffé au voisinage du rouge, par un courant de chlore à l'aide d'une disposition convenable.

Une épreuve du produit présenta, après le refroidissement, une couleur bleue qui par l'intensité et l'éclat égalait les meilleurs bleus des fabriques et qui ne laissait apercevoir le moindre reflet verdâtre. Néanmoins, on prolongea encore l'opération pendant une demi-heure, afin d'être sûr que la réaction était achevée. Si, à ce moment, la substance avait été mise en contact avec l'air, l'acide chlorhydrique qu'elle avait absorbé aurait aussitôt attiré l'humidité, et il en serait résulté une décomposition partielle de la substance. Pour écarter cette cause d'erreurs, avant que le tube ne fût encore entière-

ment refroidi, on y fit passer un courant d'hydrogène sec, de manière à chasser l'acide chlorhydrique; cela exigea plus d'une heure de temps.

Le produit fut ensuite lavé à plusieurs reprises dans l'eau chaude, qui en retira du chlorure de sodium, puis on le sécha dans un bain de vapeur. Cet outremer, d'un bleu d'azur magnifique, pouvait rivaliser avec les meilleurs bleus du commerce. L'essai précédemment indiqué l'a trouvé sans trace appréciable de soufre libre. Il était, en outre, absolument exempt de composés d'acide sulfureux et hyposulfureux; on l'a reconnu à l'aide du permanganate de potasse, du sulfate de cuivre, de l'acide sulfurique.

On pouvait craindre que l'acide hyposulfureux, alors même qu'il existerait, ne serait pas décelé, parce qu'il formerait, avec la solution cuprique, du sulfure de cuivre et de l'acide sulfurique. Des expériences spéciales entreprises dans ce sens ont démontré que l'hyposulfite de sodium ne donne pas de sulfure de cuivre, même avec un grand excès de solution cuprique et après un contact prolongé. Il y produit seulement, par réduction, du sous-sulfate de cuivre, qui réagit également sur le permanganate. Donc, l'acide hyposulfureux, s'il s'en produisait pendant la décomposition de l'outremer, pourrait être reconnu, comme l'acide sulfureux, par son action décolorante sur le permanganate de potasse.

Ce procédé a fait trouver de l'acide sulfureux et hyposulfureux dans tous les outremers du commerce qui y ont été soumis, car il a toujours fallu une plus ou moins grande quantité de solution de permanganate pour provoquer la coloration violette dans la liqueur filtrée.

Cet essai a donc bien prouvé que dans l'outremer vert bleui par l'acide chlorhydrique, il n'y avait ni sulfites, ni hyposulfites, d'où il résulte que ces combinaisons oxygénées du soufre sont complétement superflues pour l'existence de l'outremer bleu.

Bien que la même proposition ait déjà été énoncée par Knapp, je n'ai pas cru cette confirmation inutile, car la méthode que ce chimiste a employée pour prouver l'absence des combinaisons oxysulfurées ne saurait être considérée comme remplissant le but.

Knapp décomposait le bleu produit avec de l'outremer blanc par un acide étendu, et dirigeait le gaz développé dans une solution de chlore acidulée. Il se formait un abondant précipité de sulfure de plomb, tandis que la présence d'acide sulfureux ne pouvait être démontrée (par quels moyens?). Cette manière de procéder n'est pas admissible, parce que l'hydrogène sulfuré qui est mis en liberté, peut retenir la petite quantité d'acide sulfureux (il peut s'agir seulement d'une fraction pour 100); et on sait que c'est pour cette raison que toutes les méthodes, qui reposent sur l'expulsion de l'hydrogène sulfuré, ne peuvent servir à l'étude des combinaisons du soufre dans l'outremer.

Le procédé indiqué plus haut pour déceler la présence des sulfites est exempt de ces sources d'erreurs. Il pourrait même servir à titrer la quantité d'acide sulfureux susceptible d'être développée, si l'on prenait les précautions que commande la facile oxydabilité de ce corps.

La coloration violette, par une très-petite quantité de permanganate, est facile à reconnaître, si l'on place à côté de la liqueur une solution cuprique pure.

La fin de la réaction serait indiquée avec plus de précision encore au moyen du spectroscope. Les raies caractéristiques font découvrir des traces de permanganate à peine appréciables dans la liqueur bleue, même prise en couche épaisse.

Les solutions métalliques incolores n'ont pu convenir dans ce cas pour remplacer la solution de sulfate de cuivre. Dans des circonstances analogues, Stein a employé des solutions de chlorure de cadmium ou d'étain, l'acétate de zinc et l'acide acétique, et même une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Ritter s'est servi d'une solution bouillante de chlorure de plomb et de l'acide chlorhydrique.

Avant d'être soumis à l'analyse, l'outremer bleu préparé, comme on vient de le dire, a été séché à 140 degrés. Il renfermait encore, d'après le dosage direct, 2.77 pour 100 d'eau et 1.32 pour 100 de résidu argileux. L'analyse a été exécutée de la manière précédemment indiquée. Les résultats qu'elle fournit se trouvent dans la colonne VIII du tableau repro-

duit plus haut. Les valeurs absolues, ainsi que les rapports atomiques, sont en parfait accord avec les données des autres analyses.

Pour doser l'hydrogène sulfuré développé dans cet outremer sous l'action de l'acide, on a employé un procédé qui présente beaucoup d'analogie avec la réaction à laquelle donne lieu la décomposition de l'outremer d'argent. La substance, séchée à 140 degrés, fut délayée dans beaucoup d'eau et additionnée d'un excès de solution titrée de nitrate d'argent, dont la quantité a été mesurée. Après cela, on ajouta un excès d'acide nitrique très-étendu. La décomposition de l'outremer fut complète et sans qu'il se dégageât une trace d'hydrogène sulfuré, comme le démontrait un papier de plomb suspendu au-dessus du liquide.

Après avoir laissé reposer pendant quelque temps, on sépara, sur le filtre, le résidu formé de sulfure d'argent et de soufre. Dans cette opération, il a fallu éviter l'influence de la lumière qui aurait pu occasionner la fixation d'une trace d'argent par le papier du filtre. On lava avec soin le filtre et son contenu, et on dosa l'argent dans la liqueur filtrée. De cette manière, on connaissait la quantité du sulfure d'argent formé, et le soufre fut obtenu par le calcul.

Le soufre libre résultant de la décomposition de l'outremer fut dosé ensuite. On fit bouillir la substance pendant quelque temps avec de l'eau, afin de chasser l'air, puis on précipita le soufre par l'acide chlorhydrique. La liqueur fut ensuite maintenue dans l'ébullition, jusqu'a la disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré. Le soufre, séparé par le filtre, fut dosé à l'état de sulfate de baryte, on précipita aussi, dans la liqueur filtrée, la petite quantité d'acide sulfurique, au moyen du chlorure de baryum, qui n'y produisit d'ailleurs qu'un léger nuage.

Voici les résultats obtenus, rapportés à l'outremer débarrassé de l'eau et du résidu argileux.

| | I | II | Moyenne. |
|---|---|---|---|
| Soufre dans $H^2S$ ........ | 3.91 | 3.71 | 3.81 |
| Soufre libre............ | 4.33 | 4.19 | 4.26 |

Comme, pour la quantité du soufre total, on a trouvé 7.70 et 7.65, l'outremer ne contient le soufre que sous ces deux formes, qui correspondent à un *polysulfure;* et le soufre à l'état de monosulfure, pouvant former $H^2S$, est juste la moitié du soufre total (1 : 2.02), comme dans l'outremer d'argent préparé avec du bleu de Marienberg.

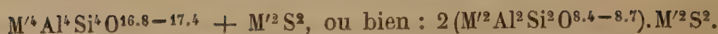
Tout le reste du soufre, à une trace d'acide sulfurique près, est séparé à l'état libre. Sa quantité, d'après le dosage direct, dépasse de quelques dixièmes pour 100 la moitié du soufre total; mais cette différence est due sans doute à ce qu'une portion d'hydrogène sulfuré s'oxyde pendant le dégagement. Ce qui le prouve aussi, c'est que le dosage direct du soufre total a donné quelques dixièmes pour 100 de moins que la somme des deux parties. Or, pour le soufre de l'hydrogène sulfuré, la valeur treuvée par le dosage ne saurait être trop forte, elle est plutôt trop faible.

Il résulte donc des précédentes expériences que, lorsqu'il n'a pas été exposé, au moment de sa formation, à l'action de l'oxygène atmosphérique, le bleu d'outremer renferme le soufre sous la forme d'un bisulfure ou d'une combinaison analogue.

De l'analyse de toute une série d'outremers, préparés par des procédés différents, provenant de fabriques différentes et dont le métal monoatomique différait également, la formule de l'outremer, considéré comme une combinaison chimique pure, est $M'^3Al^2Si^2SO^{8.4-8.7}$. Mais le soufre existant à l'état de bisulfure, cette formule doit être doublée : $M'^6Al^4Si^4S^2O^{16.8-17.4}$.

Quant à l'élément auquel le soufre est directement combiné, des faits, dont il sera question plus loin, démontreront, — d'une manière décisive, selon moi, — que l'outremer de sodium bleu pur est une combinaison d'un alumino-silicate de sodium avec un sulfure de sodium.

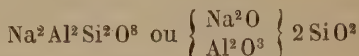
Pour tenir compte de cette circonstance, la formule ci-dessus doit être décomposée ainsi :



$$M'^4Al^4Si^4O^{16.8-17.4} + M'^2S^2, \text{ ou bien : } 2(M'^2Al^2Si^2O^{8.4-8.7}).M'^2S^2.$$

L'outremer de sodium bleu pur sera, par conséquent, $2(Na^2Al^2Si^2O^{8.4-8.7}) + Na^2S^2$, c'est-à-dire un silicate, comme il s'en présente dans beaucoup d'espèces minérales (à l'état isolé, il constitue la néphéline), (1) combiné à du bisulfure de sodium.

Ce silicate :



$$Na^2Al^2Si^2O^8 \text{ ou } \left\{ \begin{matrix} Na^2O \\ Al^2O^3 \end{matrix} \right\} 2\,SiO^2$$

peut, d'après Gmelin, être préparé artificiellement à l'état isolé. Pour cela, on fond de l'alumine avec de la silice et un excès de carbonate de sodium, et l'on extrait la masse fondue par l'eau. Avec le carbonate de potassium, le même procédé donne le silicate $K^2Al^2Si^2O^8$, que Ritter a également obtenu à l'état presque pur, en chauffant au rouge de l'argile avec du sulfate de potassium et du charbon.

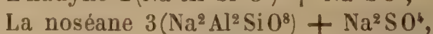
Cet alumino-silicate de potassium doit être considéré comme un élément de l'outremer bleu de potassium, que jusqu'à présent on n'a pu obtenir que par voie indirecte, en passant par l'outremer d'argent. Les nombreuses et infructueuses tentatives de le préparer prouvent que ce silicate de potassium ne possède pas, comme le silicate de sodium, la propriété de se combiner directement avec un sulfure métallique.

### RELATIONS ENTRE L'OUTREMER ET LES MINÉRAUX DU GROUPE LAPIS-LAZULI

La formule de l'outremer que l'on vient d'établir, $2(Na^2Al^2SiO^8) + Na^2S^2$, fait penser involontairement à celle de l'hauyne à cristallisation régulière, que les minéralogistes ont depuis longtemps déjà classée dans un même groupe avec le lapis-lazuli.

A ce groupe appartiennent :

L'hauyne $2(Na^2Al^2Si^2O^8) + Na^2SO^4$,



La noséane $3(Na^2Al^2SiO^8) + Na^2SO^4$,

La sodalithe $3(Na^2Al^2Si^2O^8) + 2\,NaCl$.

On pourrait faire remarquer, à ce sujet, que, dans l'hauyne, une partie variable du sodium est remplacée par une quantité équivalente de calcium, tandis que la noséane ne renferme presque pas de chaux. Cependant, H. Vogelsang (2) considère la noséane comme une variété de l'hauyne, et Rammelsberg (3) a donné dernièrement l'analyse d'une noséane incolore, qui était plus riche en sulfate que les noséanes examinées jusqu'ici, et dans laquelle le rapport entre le silicate et le sulfate était de 2 : 1, comme dans l'hauyne. Il semble donc que les noséanes, qui renferment relativement plus de silicate, aient perdu seulement une partie variable de leur sulfate, par des causes secondaires. D'après Rose, la sodalithe, l'hauyne et la noséane sont des corps isomorphes. En fait, les deux dernières contiennent souvent une petite proportion de chlore, et, dans la sodalithe, on a trouvé aussi un peu de sulfate.

Ainsi donc, la noséane est d'une composition changeante qui rend difficile son maintien comme espèce à part; l'hauyne, au contraire, se distingue par la fixité des rapports qui existent entre ses éléments constituants. Dans toutes ces variétés, hauyne verte, hauyne blanche d'Albano, hauynes bleues du Vésuve et du lac Laach, le sulfate et le silicate ont toujours été trouvés entre eux, comme 1 : 4, le sulfate et l'aluminium $Al^2$ comme 1 : 2.

La relation étroite entre notre formule de l'outremer et celle de l'hauyne a conduit à rechercher s'il ne serait pas possible de transformer ce dernier minéral en un outremer. Les hauynes des provenances les plus diverses sont généralement plus ou moins colorées en bleu. En outre, décomposée par un acide, l'hauyne dégage une petite quantité d'hy-

---

(1) Au lieu de la formule simple et généralement adoptée, $Na^2Al^2Si^2O^8$, Rammelsberg a trouvé dernièrement, d'après l'analyse d'une néphéline du Vésuve, $5(Na^2Al^2Si^2O^8) + K^2Al^2Si^4O^{12}$.

(2) *Ueber die natürl. Ultramarinverbind.* Bonn. Cohen u. Sohn, 1874.

(3) *Minéralchimie, von Rammelsberg*, 1875.

drogène sulfuré et perd en même temps sa coloration bleue, ce qui confirme également sa proche parenté avec l'outremer, car cette réaction fait présumer que la couleur de l'hauyne est due à une combinaison d'outremer. Toutefois, la matière colorante de l'hauyne ne peut être qu'en très-petite quantité, car des cristaux même fortement teintés donnent une poudre presque blanche.

On connaît plusieurs travaux relatifs à la transformation artificielle de l'hauyne en une substance bleue. La berzeline, minéral octaédrique qui a été décrit par Necker, et qui dérive de la pépérine des monts Albanais, a été reconnue, par J. de Rath (1), pour une variété d'hauyne blanche, ayant la propriété de se colorer en bleu, à la température rouge, en augmentant de poids. L. Dressel (2) a constaté un fait analogue. Les bombes de noséane (que l'on trouve dans les environs du lac Laach) renferment de l'hauyne incolore ou brun clair; ces bombes ayant été chauffées au rouge, au milieu de morceaux de coke ou avec du soufre, l'hauyne s'est en partie colorée plus ou moins en bleu. A côté des points bleus, il s'en montre aussi de bleus verts et de verts; quelques noséanes sont restées complétement incolores. Pour Dressel, l'acide sulfureux contenu dans les gaz de combustion est l'agent colorant. D'après Vogelsang, au contraire, le simple grillage (au contact de l'air) provoquerait dans certaines noséanes une coloration bleue ou verte, tandis que d'autres resteraient incolores. On peut expliquer toutes ces expériences en admettant que les minéraux en question renferment une petite quantité d'outremer blanc, ce qui s'accorderait aussi avec l'hydrogène sulfuré dégagé pendant la décomposition par un acide.

L'hauyne bleue naturelle est-elle susceptible d'une coloration plus avancée?

Des cristaux bleus clairs, pris dans une bombe du Vésuve, sont en effet devenus plus foncés par la calcination avec du soufre dans un tube de porcelaine; mais il y avait si peu de substance bleue que la poudre était presque complétement blanche, présentait à peine un léger reflet bleuâtre. On aurait pu attribuer cela à ce que l'acide sulfureux ou l'oxygène ne pouvaient pas pénétrer dans l'intérieur des cristaux; mais l'expérience ayant été répétée avec de l'hauyne en poudre très-fine, le résultat n'a pas été meilleur. Chauffée avec du soufre, du sel ammoniac, dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique, cette poudre ne prenait qu'une très-faible teinte bleue.

La comparaison entre la formule donnée par moi à l'outremer et celle de l'hauyne suggère aussi l'idée d'essayer si le sulfate de soude de cette dernière se laisserait réduire à l'état de sulfure.

Pour faire ces expériences, on s'est d'abord assuré que la poudre d'hauyne, dont on se servait, ne renfermait pas de sulfate de soude non combiné, pouvant être éliminé par l'eau. Même après une ébullition prolongée de la poudre avec de l'eau, on ne trouva point d'acide sulfurique dans la liqueur filtrée (3). Des cristaux d'hauyne choisis purs furent réduits en une poudre très-fine. Arrosée d'acide chlorhydrique, cette poudre dégagea à peine une trace d'hydrogène sulfuré, qui ne colora que faiblement le papier de plomb. On la chauffa au rouge intense, dans un tube à combustion, au milieu d'un courant d'hydrogène purifié par le permanganate de potasse et desséché.

La substance, refroidie dans l'hydrogène, avait conservé sa couleur blanche et ne renfermait pas de sulfure non combiné, car elle ne noircissait pas par une solution de plomb. Cependant, traitée par l'acide chlorhydrique, elle dégagea beaucoup d'acide sulfhydrique, avec une vive effervescence, et chauffée avec du soufre, du sel ammoniac, ou bien dans du chlore ou de l'acide chlorhydrique, elle prit une belle couleur bleue qui, dans le cas du chlore et du sel ammoniac, tirait sur le violet.

La poudre bleue, vue au microscope, était formée de grains bleu d'azur mélangés à beaucoup de blancs. (La noséane incolore du lac Laach se comporta exactement comme l'hauyne.)

---

(1) *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, 1866, p. 547.

(2) *Neues Jahresbericht d. Min*, 1874, p. 565.

(3) Kenngott, en humectant de l'hauyne pulvérisée, puis en évaporant, a trouvé de petits cristaux en forme d'aiguilles qui étaient du sulfate de soude (*Leonhard's Jahrbuch*, 1869, p. 329).

L'hauyne réduite offre donc les propriétés caractéristiques de l'outremer blanc de Ritter, auquel elle est en effet identique.

La substance blanche dérivée, par réduction, de l'hauyne exempte de chaux, $2(Na^2Al^2Si^2O^8) + Na^2SO^4$, doit avoir pour composition $2(Na^2Al^2Si^2O^8) + Na^2S$. Les chiffres trouvés pour l'outremer blanc, par Ritter (1), Hoffmann (2) et Rickmann (3), conviennent mieux pour cette formule que pour celle d'Hoffmann, bien qu'une coïncidence absolue dans les analyses soit impossible pour un produit incristallisable, et n'admettant d'autre purification qu'un lavage, qui entraîne l'excès de sodium.

Voici les résultats dont il s'agit :

| | Calculé pour $2(Na^2Al^2Si^2O^8) + Na^2S$ | Trouvé. Hofmann. | Trouvé. Ritter. | Trouvé. Rickmann. |
|---|---|---|---|---|
| Na | 21.3 | 21.5 | 19.0 | 20.9 |
| Al | 16.9 | 16.6 | 16.6 | 16.2 |
| Si | 16.3 | 17.0 | 18.2 | 16.6 |
| S (à l'état de $H^2S$) | 4.9 | 4.2 | 4.6 | 4.1 |
| O | 39.6 | 38.4 | 39.7 | 40.6 |
| S (à l'état libre) | | 2.2 | 1.5 | 1.6 |

La transformabilité de l'hauyne en outremer nous fournit aussi la solution de cette question tant débattue, relative à l'élément de l'outremer auquel le soufre est directement combiné.

On sait que, dans les premiers temps, tous les chimistes, qui se sont occupés de la constitution de l'outremer, y admettaient une combinaison sulfurée du sodium, etc., monosulfure, polysulfure, hyposulfite.

D'après le mode de fabrication, cette manière de voir paraissait très-rationnelle, et il n'y avait aucun motif pour la contredire. Dans les travaux plus récents des divergences se sont produites à cet égard.

Suivant l'une de ces publications, il est démontré depuis longtemps que le soufre ne peut être uni, dans l'outremer, ni au sodium ni à l'aluminium; une autre s'attache à démontrer, par des arguments qui n'ont pas encore été réfutés, que le soufre, en tant que combiné à un métal, ne peut l'être qu'à l'aluminium. Une troisième conclut que l'outremer ne contient pas de sulfure métallique; une quatrième affirme que le soufre ne peut pas être combiné à l'aluminium; car lorsque l'outremer est détruit par la calcination au contact de l'air, l'eau n'en extrait que du sulfate de sodium, tandis que s'il existait du sulfure d'aluminium, de l'aluminium aurait aussi été éliminé.

L'auteur ne dit pas sous quelle forme cela aurait dû avoir lieu; car il n'est nullement démontré que le sulfure d'aluminium, par la calcination, est transformé en une combinaison oxygénée soluble; et s'il n'en est pas ainsi, comme l'alumine calcinée est insoluble, cela seul suffirait pour qu'elle ne fût pas entraînée par le lavage.

Les minéralogistes admettent que l'hauyne renferme du sulfate de sodium et non du sulfate d'aluminium. Au point de vue chimique, ce groupement des éléments est tout à fait arbitraire. Cependant, la justesse en est démontrée par la facilité avec laquelle l'hauyne peut être réduite.

Par des expériences spéciales, on a pu se convaincre que du sulfate d'aluminium complètement affranchi d'alcali, lorsqu'il est évaporé et calciné dans un courant d'hydrogène pur et desséché dégage bien de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur de soufre, mais que le résidu ne donne pas de trace d'hydrogène sulfuré appréciable, soit par l'eau (4), soit par un acide. Le sulfate n'a donc pas été réduit à l'état de sulfure, comme cela a lieu si faci-

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1860, p. 705.

(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 8.

(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXXII, p. 169.

(4) Le sulfure d'aluminium, paraît-il, serait décomposé même par l'eau seule.

lement pour l'hauyne et pour le sulfate de sodium isolé. Il faut conclure de là que l'hauyne ne renferme pas de sulfate d'aluminium, mais du sulfate de sodium, comme élément constituant.

Et comme ce minéral peut, par des réactions simples, être transformé en outremer blanc ou bleu, le soufre de ces produits doit être combiné directement au sodium et non à l'aluminium.

Cette conclusion a à peine besoin d'être appuyée par d'autres preuves. Rappelons cependant ce fait précédemment constaté, que, dans l'outremer d'argent, la quantité d'argent qui n'y peut pas être remplacée par du sodium, est exactement la même que celle qui en est précipitée à l'état de sulfure, sous l'action d'un acide, — $^1/_3$ de l'argent total. Ce tiers de l'argent est donc combiné d'une manière différente et plus fixe que les deux autres tiers, et comme le sulfure d'argent précipité par les acides renferme également le tiers de l'argent total, il faut donc, suivant toute vraisemblance, que cette combinaison plus fixe du métal mono-atomique soit due au soufre.

Ce que nous venons de dire relativement à la combinaison du soufre avec le métal monoatomique dans l'outremer, ne se trouve plus en contradiction qu'avec une expérience de Stein (1), expérience bien faite et à laquelle on n'a opposé que de nouvelles hypothèses, habitude fâcheuse depuis quelque temps dans la littérature de l'outremer, au lieu de se donner la peine de la combattre par des arguments sérieux.

En dirigeant du chlore sur de l'outremer fortement chauffé au rouge, Stein a obtenu, sous forme de sublimé, une petite quantité de chlorure d'aluminium, qui a suffi pour faire penser que le sulfure métallique contenu dans l'outremer est un sulfure d'aluminium. Les combinaisons oxygénées de l'aluminium n'étant pas transformées en chlorure par le chlore (2), Stein en a conclu que cette portion d'aluminium se trouve déjà dans l'outremer à l'état de combinaison sulfurée.

Cette conclusion, qui paraît justifiée, étant incompatible avec mes démonstrations, j'ai été à la recherche de la cause qui, dans l'expérience de Stein, donne lieu à la formation du chlorure d'aluminium. Et voici ce que j'ai trouvé :

Un courant de chlore, chargé de chlorure de soufre, ayant passé sur de l'alumine chauffée au rouge, et empêchée d'être entraînée par le courant, au moyen de l'amiante, exactement comme cela avait lieu dans l'expérience de Stein, il a été obtenu une grande quantité de chlorure d'aluminium sous forme de sublimé.

Si donc les réactions des outremers d'argent, de sodium et de potassium, ainsi que celles de l'hauyne, nous obligent de considérer le soufre comme combiné dans l'outremer avec le tiers du métal mono-atomique, nous devons nécessairement envisager ces substances comme des combinaisons d'un silicate avec un sulfure ou un sulfate.

N'ayant encore que des notions très-limitées sur le groupement des atomes dans les silicates eux-mêmes, ne pouvant appuyer par des réactions les formules que nous leur construisons sur le papier, nous devons nous contenter, jusqu'à nouvel ordre, d'adopter, pour les outremers et les minéraux de composition analogue, une manière d'écrire dualistique, et de les considérer comme des *combinaisons moléculaires*.

Un fait qui parle dans le même sens, c'est que le même silicate, qui existe aussi à l'état isolé, peut s'unir aux éléments du monosulfure, du bisulfure et du chlorure de sodium, et former avec eux de l'hauyne ou de la noséane, les outremers blanc ou bleu et la sodalithe.

### RELATIONS ENTRE LES OUTREMERS BLANC ET BLEU

Tous les agents capables de produire du bleu au moyen de l'outremer blanc, occasionnent, en même temps, une élimination de sodium; le produit de la réaction cède à l'eau un sel de sodium. Cependant, si nous comparons entre elles la formule de l'outre-

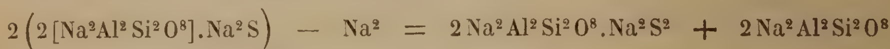
(1) *Journal für prakt. Chemie*, t. XIV, p. 387.

(2) Au rouge blanc cependant il se forme, d'après R. Weber, au moyen de l'alumine, une quantité sensible de chlorure d'aluminium. (Gmelin. *Kraul's Handbuch*, t. II, p. 643).

mer blanc ou de l'hauyne réduite, $2(Na^2Al^2Si^2O^8) + Na^2S$, avec celle que les expériences précédemment exposées ont fait donner à l'outremer bleu, $2(Na^2Al^2Si^2O^2) + Na^2S^2$, nous voyons qu'il est impossible de déduire la seconde formule de la première par une élimination de sodium et la transformation du monosulfure en bisulfure.

Il n'est pas admissible que la transformation de l'un de ces corps dans l'autre puisse être opérée par une addition directe de soufre ; car l'outremer blanc, chauffé avec du soufre à l'abri de l'air, ne passe pas au bleu, et par suite, le sulfure, déjà combiné à du silicate, ne peut plus s'unir à une nouvelle quantité de soufre, comme il le pourrait s'il était à l'état isolé. Mais il est très-compréhensible, au contraire, que la formation d'un polysulfure ait lieu beaucoup plus facilement si, par une élimination de sodium, on communique au soufre les propriétés de l'état naissant.

Un corps de la composition de l'outremer bleu ne peut, par cette réaction, se former de l'outremer blanc que d'après l'égalité suivante :



$$2\left(2[Na^2Al^2Si^2O^8].Na^2S\right) - Na^2 = 2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S^2 + 2Na^2Al^2Si^2O^8$$

Le produit sera donc un mélange (ou une combinaison) d'outremer bleu avec un silicate ayant la composition de la néphéline. Comme ce silicate ne peut en aucune façon être éloigné par le lavage, le produit total $4(Na^2Al^2Si^2O^8).Na^2S^2$, résultant du passage au bleu de l'outremer blanc, devra donc avoir la composjtion suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Na | = | 18.40 |
| Al | = | 17.60 |
| Si | = | 17.91 |
| S | = | 5.12 |

Rickmann, en chauffant à plusieurs reprises, dans un courant d'acide chlorhydrique, un outremer blanc presque pur, a obtenu un bleu, dans lequel l'analyse a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Na.................... | 16.43 | pour 100. |
| Al.................... | 16.48 | — |
| Si.................... | 18.71 | — |
| S..................... | 6.82 | — |

Mais on ne paraît pas avoir tenu compte, dans cette analyse, de l'action décomposante de l'air, ni de l'absorption d'acide chlorhydrique, qui devient humide dès qu'on ouvre le tube ; de sorte que les valeurs fournies ne sont nullement exactes. Cependant cette expérience montre que le produit ainsi formé, parce qu'il contenait plus de silicium et d'aluminium et moins de sodium et du soufre que les meilleurs outremers des fabriques, était un bleu encore moins pur que ces derniers, bien qu'il ait été préparé avec un outremer blanc presque pur.

Le produit industriel qui, certainement, était déjà plus riche en aluminium et en silicium que le bleu d'outremer théorique, en contenait cependant encore moins que le produit dérivé de l'outremer blanc pur, par le procédé de bleuissage, en devait contenir d'après la formule.

Par conséquent, le bleu de fabrique ne peut pas provenir d'un outremer blanc de la composition ci-dessus par une élimination de sodium, et le produit obtenu de l'outremer blanc, par le procédé indiqué, n'est pas identique au bleu d'outremer, mais est constitué par un mélange (ou une combinaison, ce qui est moins vraisemblable) de ce bleu avec un silicate ayant la composition de la néphéline.

Ceci s'accorde avec un fait observé par moi, ainsi que par d'autres chimistes, d'après ce que j'ai appris. C'est qu'un outremer blanc de la composition théorique et à faible proportion d'alumine, donne, par n'importe quel procédé, un bleu, qui est loin de pouvoir soutenir la comparaison avec les bons produits du commerce, sous le rapport du pouvoir colorant (qu'il faut essayer en colorant le décuple de substance blanche, argile, plâtre, etc.).

Ce produit montre aussi sous le microscope beaucoup de particules blanches. L'ou-

trememer des fabriques ne peut évidemment posséder une plus grande intensité de couleur que l'outremer théorique; donc, il est impossible que celui qui résulte de l'outremer blanc, par élimination de sodium, ait la composition de l'outremer idéal.

Même en admettant, avec Rickmann, que le sodium éliminé ne provient pas du sulfure, mais du silicate, et qu'il est séparé sous forme d'oxyde, la valeur du premier sel n'en reste pas moins intacte. Dans ce cas également, le bleu renferme plus de silicate ou moins de sulfure, et, par suite, il est moins pur que les outremers les plus intenses des fabriques.

Il serait très-facile d'expliquer la formation de l'outremer pur et celle du bleu de fabrique, si l'on pouvait supposer un outremer blanc avec une proportion double de monosulfure de sodium, qui serait un degré préliminaire de la formation de l'outremer. C'est ce qu'a fait R. Hoffmann; mais ses analyses, aussi bien que celles des autres chimistes, s'accordent bien mieux avec la formule mentionnée plus haut, d'après laquelle l'outremer blanc est identique à l'hauyne réduite.

Si donc, d'une part, nous ne pouvons faire cette hypothèse, il est, d'autre part, hors de doute que l'outremer blanc en calcination renferme du sulfure de sodium non combiné en excès notable (1). De celui-ci, l'acide sulfureux qui se forme et l'oxygène ambiant isoleront du soufre qui, étant à l'état naissant, sera absorbé par l'outremer blanc se trouvant également dans cet état. Cette explication, évidemment très-rationnelle, se trouve confirmée par une observation rapportée par Knapp et Ebell, et que j'ai faite aussi moi-même. C'est que le produit brut (2) qui renferme l'outremer blanc, donne, par la calcination, un plus beau bleu que l'outremer blanc lavé, qui est plus pur.

La formule $2Na^2Al^2Si^2O^2.Na^2S^2$, déduite des analyses du bleu pur et de son mode de formation, ne pourra être obtenue exactement dans les outremers des fabriques, tant qu'on ne saura les purifier par cristallisation (ce que rien encore ne fait espérer). La préparation n'a pas lieu avec des matériaux purs; il n'est pas possible non plus d'éviter la décomposition par l'air et les gaz du foyer. Enfin l'argile ne peut pas être complétement décomposée, et l'outremer n'est pas formé dans toutes les particules du produit.

En certains points aussi l'outremer blanc intermédiaire est directement bleui par l'oxygène ou l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il est décomposé en outremer bleu et en silicate de néphéline.

Le soufre ajouté en excès brûle, l'excès des sels de soude est éloigné par le lavage, mais l'argile non décomposée et le silicate de néphéline, non transformé en outremer, restent dans la masse et y augmentent principalement la proportion d'aluminium et de silicium. L'oxygène qui pénètre dans le four agit dans le même sens; il décompose l'outremer déjà formé, de telle sorte que, pendant le lavage, du sulfate de sodium se dissout; tandis que le silicate séparé reste dans la substance bleue.

Pour toutes ces raisons, la proportion d'aluminium et de silicium doit nécessairement être variable dans les outremers de fabrique, mais dans le produit normal elle doit être un peu plus élevée que d'après la formule de l'outremer pur.

Cette proportion n'est pas très-considérable dans les échantillons, dont les analyses ont été données plus haut (page 1074). Rapporté à la substance affranchie d'eau et d'argile, cet excédant est, dans l'analyse III, de 2.01 pour 100 Al et de 4.03 pour 100 Si; dans l'analyse VI, on trouve 2.33 et 4.17 pour 100; dans l'analyse VII, 2.54 et 3.85 pour 100, etc.

Sous l'influence de l'air, qui est en contact avec la substance de l'outremer dans le fourneau à réverbère, une petite portion du sulfure de sodium combiné au silicate de néphéline est transformé, par oxydation, en sulfite, hyposulfite ou silicate.

---

(1) D'après R. Hoffmann (*A.-W. Hofmann's Bericht uber die Entwickelung der chem. Industrie*, p. 680), pour la fabrication de 100 parties d'outremer, il faut employer jusqu'à un excès de 26 parties de soude et 45 parties de soufre. Le sodium non combiné est plus tard écarté par le lavage sous forme de sulfate.

(2) Ce produit brut non lavé est sans doute la même chose que la masse brune que dernièrement Guimet a considérée comme le premier degré de la formation de l'outremer. (*Bull. Soc. chim.*, t. 30, p. 99).

La présence d'hyposulfite dans l'outremer a été affirmée par les uns et rejetée par les autres comme incompatible avec la haute température qui règne pendant la formation de l'outremer. R. Hoffmann a dit avoir trouvé, en employant son procédé par l'iode, 0.74 pour 100 de soufre à l'état d'hyposulfite.

L'hyposulfite dans l'outremer ne me paraît nullement impossible, vu qu'il peut parfaitement s'y être formé, non pas au rouge, mais plus tard, pendant le refroidissement; et puis, on ne trouve pas de l'hyposulfite de soude isolé, mais une combinaison de ce sel avec un silicate, et, sous cette forme, il a pu perdre et son instabilité aux températures élevées et sa solubilité dans l'eau.

Si les sulfites et sulfates contenus dans le bleu de fabrique ne peuvent en être retirés par le lavage, cela tient à la propriété que possède le silicate de néphéline de se combiner avec divers sels de sodium, propriété démontrée par l'existence de l'hauyne, de la sodalithe, des outremers blanc et bleu.

Il est, en outre, très-vraisemblable que les combinaisons de ce silicate avec du sulfite, de l'hyposulfite ou avec des sels plus oxygénés, sont également colorées et qu'elles modifient seulement un peu la nuance de l'outremer.

Les analyses des outremers rouge et jaune, exécutées par Hoffmann, peuvent être regardées comme des preuves de l'existence de combinaisons de cette nature.

Il nous reste à dire un mot sur ce que l'on a appelé le *principe colorant* de l'outremer.

Plusieurs chimistes (Ritter, Vogelsang, Hoffmann) ont déjà fait justice de cette manière de voir; néanmoins, c'est encore une opinion universellement répandue, que la combinaison d'un alumino-silicate de sodium incolore avec un sulfure de sodium ne saurait être bleue, et qu'il faut, par conséquent, la présence d'une matière colorante bleue.

Comme, par l'analyse, on ne trouve pas d'autres éléments dans l'outremer, et que le soufre est le seul parmi ses composants dont on connaisse des composés colorés, par exemple le sesquioxyde de Weber $S^2O^3$, on a voulu attribuer au soufre la coloration de l'outremer.

Un récent Mémoire de Knapp contient une série d'expériences qui, d'après l'interprétation que leur donne leur auteur, tendraient à prouver que l'apparition de la couleur bleue est toujours liée à un dégagement de soufre. C'est la répétition d'une théorie qui a été émise, il y a déjà plusieurs années, par Schweigger et Nœllner (1) et qui a été presque oubliée depuis (2).

Admettons pour un instant que le soufre à l'état pur, ou dans une modification spéciale, ou dans une combinaison particulière encore inconnue, soit la cause de la coloration bleue de l'outremer; mais alors on pourrait se demander si dans l'outremer vert il existe aussi un soufre vert, dans l'outremer rouge un soufre rouge, dans l'outremer jaune un soufre jaune, ou bien s'il y a un agent colorant de ces corps, qui soit en relation intime avec l'outremer bleu par leur mode de formation. Comme ce ne sont ni l'oxygène, ni le silicium, ni l'aluminium qui possèdent ces diverses couleurs, on serait forcé d'admettre que le soufre, dans sa modification spéciale, peut, tour à tour, être bleu, vert, rouge, etc.

La couleur bleue n'appartient ni au soufre ni à aucun autre élément constitutif de l'outremer; elle est la propriété caractéristique de cette substance tout entière.

La coloration différente des outremers montre seulement qu'il existe des outremers différemment combinés ou constitués. L'outremer rouge passe au bleu sous l'action réductrice de l'hydrogène, l'outremer blanc devient bleu sous l'influence du chlore qui lui retire du sodium, parce que la nature chimique de la combinaison est modifiée par ces agents, et que, dans sa modification, elle a une autre couleur que dans son état initial.

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CVIII, p. 19.

(2) Dans un Mémoire de de Forcrand que je reçois à l'instant (*Recherches sur la constitution des outremers*) se trouve exprimée la présomption que le sel de soude d'un acide coloré $S^4O^3$ est la cause cause de la couleur bleue de l'outremer.

Pourquoi ce qui est si général en chimie ne pourrait-il s'appliquer aussi à l'outremer? Personne ne demande quel est le principe colorant du bleu de Prusse, bien que ni le fer, ni le cyanogène n'aient cette couleur; de même que l'azote et l'oxygène, en se combinant, forment un gaz rouge foncé, de même un silicate et un sulfite peuvent former une combinaison de couleur bleue.

### LES NOUVELLES THÉORIES SUR L'OUTREMER

Il n'est peut-être pas un corps qui ait été l'objet d'autant de recherches que l'outremer. Il n'existe pas d'autre exemple où des opinions aussi foncièrement contradictoires aient été émises au sujet d'un produit dont la fabrication est ouverte et accessible à tout le monde.

L'impossibilité de purifier la substance par cristallisation ou un autre procédé analogue, et d'autre part, sa formation troublée par les réactions secondaires, que provoquent les composés oxygénés du soufre, ont été autant de causes qui ont fait de la constitution de l'outremer une question difficile et ingrate.

La revue critique de toutes les formules et conceptions théoriques, qui ont été exprimées jusqu'à ce jour sur la nature et la constitution de l'outremer, ne saurait trouver place ici, à cause de la trop grande étendue de la matière. Heureusement, on peut élaguer toutes les théories où les combinaisons oxygénées du soufre font partie intégrante de l'outremer; on peut aussi tenir pour réfutées celles qui considèrent le sulfure d'aluminium comme un élément constituant de l'outremer.

Il importe toutefois de mentionner que, il y a vingt-quatre ans déjà, Breunlin (1), (au laboratoire de Will), prenant pour base des analyses d'outremers tirés d'une « des plus célèbres fabriques d'Allemagne », a établi, pour le bleu pur, une formule, qui ne diffère de la mienne qu'en ce qu'elle admet un *pentasulfure* comme un élément intime.

Breunlin a aussi signalé, dès la même époque, que le silicate de l'outremer présente, avec ceux du groupe de l'hauyne, une analogie qui ne saurait être méconnue.

Mais il a déterminé le soufre éliminé à l'état d'hydrogène sulfuré, en titrant directement, par une solution d'iode, l'outremer décomposé par un acide, procédé inexact, à cause de la réaction réciproque entre l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux. C'est pourquoi sa formule de l'outremer bleu ne peut être d'aucune utilité démonstrative. Par contre, pour l'outremer vert, ce dosage pourrait être suffisant, en supposant que la substance employée ait été à peu près exempte de sulfites. Dans l'outremer vert, dont la composition diffère peu du bleu d'après les récentes recherches, Breunlin a trouvé, entre le soufre de $H^2S$ et le soufre libre S, un rapport très-rapproché de celui du bisulfure : c'est exactement ce qu'a obtenu tout récemment Lehmann; mais il n'y admet le silicate qu'en quantité moitié moindre que dans l'outremer bleu. Or, les analyses se prêtant à toutes les formules possibles, le travail de Breunlin, consciencieux, mais fondé uniquement sur des analyses, n'a pu se maintenir, et les théories modernes les plus diverses ne lui ont accordé aucune attention.

Nous allons maintenant examiner rapidement les travaux modernes, en insistant seulement sur ceux des résultats qui sont en contradiction avec notre propre théorie.

R. Hoffmann (2) a donné à l'outremer blanc, découvert par Ritter, la formule $Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S$; cependant ses analyses, ainsi que celles de Ritter lui-même, indiquent bien plutôt la formule $2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S$, qui s'accorde, en outre, avec les travaux de Rickmann et avec la possibilité d'obtenir un outremer blanc par la réduction de l'hauyne $2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2SO^4$. Par sa méthode très-indirecte de déterminer le soufre de $H^2S$ et le soufre S, Hoffmann a trouvé $S(H^2S) : S(S) = 1 : 3$; et d'après cette proportion prise pour base, il a calculé pour le bleu d'outremer la formule $4(Na^2Al^2Si^2O^8), Na^2S^4$.

Mais le rapport atomique, résultant de toutes ses analyses, que nous avons reproduites

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. XCVII, p. 295.

(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 266.

plus haut, s'accorde, mieux même que mes propres expériences, avec la formule d'outremer établie par moi.

Hoffmann fait entrer le soufre total dans sa formule, mais il le divise dans le rapport qu'il a trouvé entre $S(H^2S)$ et $S(S)$, en négligeant les combinaisons oxygénées, et c'est ce qui le conduit à un tétrasulfure.

Mais, d'après le dosage d'Hoffmann, la quantité de soufre, sous forme de combinaisons oxygénées, est encore plus grande que celle du soufre dans $H^2S$; on ne saurait donc admettre que la proportion, $S(H^2S) : S(S) = 1 : 3$, soit la même que dans la substance initiale, et qu'une oxydation aussi avancée n'y ait rien changé.

De plus, d'après cette formule, on ne peut pas expliquer la facilité de substituer dans l'outremer d'argent les deux tiers d'argent par du sodium, substitution qui a été observée par de Forcrand et par moi-même. Elle n'explique pas non plus pourquoi le bleu d'outremer, affranchi des combinaisons oxysulfurées, donne $S(H^2S) : S(S) = 1 : 2$.

Rud. Rickmann (1) avait d'abord donné à l'outremer bleu la formule $Na^2SiO^2S$, mais il y a renoncé dans un Mémoire publié plus tard (2).

Il considère toutefois l'aluminium comme un élément essentiel et adopte la formule $Na^2SSiO^2, Sl^2SiO^5$.

Il prend le groupe tout à fait hypothétique $Na^2SSiO^2$ pour un élément constituant, et il croit démontrer sa formule de la manière suivante :

Si l'outremer blanc, se colorait en bleu uniquement par suite d'une élimination de sodium, il faudrait qu'en chauffant dans l'acide chlorhydrique gazeux et anhydre, il se formât du sulfite de sodium ; or, le produit bleui par la calcination a cédé à l'eau pendant le lavage, non du sulfite, mais du sulfate de sodium. Rickmann oublie que ce résultat est naturel, car le sulfite formé est aussitôt décomposé par la vapeur d'acide sulfurique, qui chasse l'acide sulfureux.

Lorsqu'on bleuit au moyen de l'acide chlorhydrique, il ne se formerait pas d'hydrogène, d'après Rickmann, parce que les gaz développés pendant la réaction, ayant été dirigés dans un vase rempli d'une solution de potasse, y ont été absorbés en totalité. J'ai répété cette expérience avec toutes les précautions nécessaires.

J'ai d'abord chassé l'air du tube à combustion renfermant l'outremer blanc, par un courant d'acide carbonique; puis, après avoir chauffé le tube, afin d'éloigner l'humidité, j'y ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, non mélangé d'air. Le gaz qui s'est dégagé fut recueilli dans un cylindre contenant une solution de potasse et on l'agita avec cette solution.

Chaque fois on a obtenu par cette expérience un gaz inodore, qui n'était pas absorbé par une solution de potasse concentrée et renouvelée. Ce gaz, il est vrai, était en petite quantité, mais cela n'a rien d'étonnant, car il suffit d'une trace d'air pour transformer une partie de l'hydrogène en eau; une partie aussi en est changée en hydrogène sulfuré par le soufre libre, qui se forme toujours, pendant la calcination, par suite d'une réaction secondaire.

Pour s'assurer que l'hydrogène ne provenait pas de l'hydrogène sulfuré, qui aurait été décomposé par la haute température (rouge commençant), on chauffa le même tube au rouge intense, après l'avoir rempli d'hydrogène sulfuré, préparé avec du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique. On fit ensuite traverser le tube par un courant lent de ce gaz, que l'on reçut à sa sortie dans de la lessive de potasse. Le gaz fut absorbé jusqu'à la dernière trace, et cependant la température était si élevée que le tube en verre de Bohême fut ramolli.

L'hydrogène sulfuré ne se décompose donc pas aussi facilement en ses éléments qu'on le croit généralement. Le gaz, au contraire, renfermait-il une trace d'air, aussitôt du soufre se déposait sur les points les plus froids du tube, qui n'était même pas encore très-

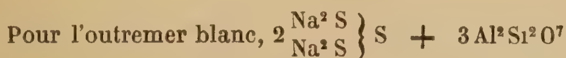
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 2013.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1879, t. CCXXXII, p. 168.

fortement chauffé. Il va sans dire que, même dans ce cas, il ne se forma pas d'hydrogène libre.

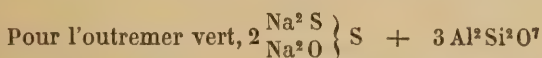
Rickmann cite encore comme preuve de la justesse de sa formule la faible quantité d'hydrogène sulfuré, qui se développe pendant l'opération du bleuissage. Cette réaction secondaire est, en effet, très-légère, mais cela ne prouve pas que la formule de Rickmann soit exacte, cela n'est pas non plus incompatible avec la mienne. L'hypothèse d'une combinaison de silice et de sulfure de sodium, comme élément essentiel de l'outremer, est aussi en contradiction avec les propriétés de ce corps ; car une telle combinaison suppose que tout le soufre serait séparé par un acide, sous forme d'hydrogène sulfuré. D'après mes expériences, la moitié seulement est éliminée sous cette forme.

E. Büchner (1), en faisant fondre ensemble de l'aluminium métallique, du sodium et du silicium dans l'hydrogène sulfuré, a obtenu une masse noire qui, ayant été calcinée au contact de l'air, présentait des particules bleues que l'on pouvait apercevoir même à l'œil nu. Ilconclut de cette expérience, qu'il ne peut pas exister dans l'outremer de sulfures métalliques; cette conclusion tombe devant le fait que le sodium, chauffé avec de l'hydrogènesulfuré, forme immédiatement du sulfure de sodium.

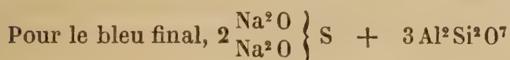
Arthur Lehmann (2) a donné les formules suivantes :



Pour l'outremer blanc, $2\left.\begin{matrix}Na^2S\\Na^2S\end{matrix}\right\}S + 3\,Al^2Si^2O^7$



Pour l'outremer vert, $2\left.\begin{matrix}Na^2S\\Na^2O\end{matrix}\right\}S + 3\,Al^2Si^2O^7$



Pour le bleu final, $2\left.\begin{matrix}Na^2O\\Na^2O\end{matrix}\right\}S + 3\,Al^2Si^2O^7$

Mais, dans un travail ultérieur (3), il déclare qu'on ne doit pas ajouter une grande importance à ces formules.

Dans un Mémoire plus récent, ce chimiste s'appuie sur des expériences de Knapp et Ebell, qui, faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'outremer blanc, ont obtenu une substance bleue, qui ne donnait presque pas d'hydrogène avec les acides.

Lehmann voit dans ce fait la confirmation directe de son opinion, que le *bleu produit final* ne renferme pas de soufre de $H^2S$. Il dit que du bleu de Marienberg, traite par l'acide chlorhydrique, lui a donné un produit avec 0.28 pour 100 de soufre d'hydrogène sulfuré. Quant à la manière de doser ce soufre, il a tout simplement dirigé dans du brome le gaz chassé par l'acide chlorhydrique, gaz qui était formé par de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, et c'est là qu'il en a dosé le soufre.

Or, une grande partie de l'hydrogène sulfuré est décomposée par l'acide sulfureux et n'arrive même pas dans le brome. D'ailleurs, cette expérience ne prouve rien, car on paraît y avoir négligé d'observer les précautions indispensables, relativement à l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique absorbé. Un produit obtenu dans de telles conditions ne saurait être d'aucune valeur pour l'analyse.

Knapp et Ebell (4) ont publié un grand travail sur l'outremer. Ils y disent qu'en calcinant trois fois l'outremer blanc dans la vapeur de gaz chlorhydrique, et en broyant et lavant chaque fois le produit, ils ont obtenu un bleu dans lequel l'hydrogène sulfuré, développé par les acides, a fini pas être réduit à une trace seulement. Sa couleur ne s'est pas modifiée par suite de cette calcination répétée, parce que *dès le commencement elle était déjà trop foncée*. Si cette expérience était exacte, il faudrait en conclure que la propriété de dégager de l'hydrogène par les acides, que l'on a considérée jusqu'à présent comme

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 234.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. XI, p. 1961.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXXII, p. 232.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXIX, p. 173, et *Moniteur scientifique*, mai, 1879.

caractéristique de l'outremer, n'appartient pas à l'outremer proprement dit, mais aux impuretés qui y sont mélangées, puisque on a pu obtenir un outremer qui ne donnait que des traces d'hydrogène sulfuré avec les acides. Il est étonnant que les auteurs n'aient pas eux-mêmes tiré cette conclusion; mais peut-être leur silence à cet égard n'est-il pas sans motif. Comme cette conséquence ne s'accorderait pas avec ma théorie, j'ai repris l'expérience en question avec toutes les précautions nécessaires pour empêcher des réactions secondaires l'influence nuisible, détail dont Knapp et Ebell ne font aucune mention.

Un outremer vert de Nuremberg très-finement moulu, affranchi d'eau et d'air par le procédé indiqué plus haut, fut transformé en un magnifique bleu au moyen de l'acide chlorhydrique. Le produit refroidi fut traversé pendant plusieurs heures par un courant d'hydrogène, afin d'en chasser l'acide chlorhydrique absorbé, puis il fut mis au contact de l'air et lavé avec soin.

Ce bleu était exempt de combinaisons oxygénées du soufre; dosé par une solution d'argent (voyez plus haut), il donna 3.91 pour 100 de soufre dans $H^2S$. On broya alors la substance dans un mortier d'agate, et après l'avoir lavée et séchée, on la chauffa de nouveau, avec les mêmes précautions, au rouge faible, dans un courant d'acide chlorhydrique, pendant une heure.

On chassa l'acide absorbé, on lava, on broya et on chauffa pour la troisième fois avec de l'acide chlorhydrique. Dans le produit final de cette triple opération, qui était d'un bleu d'azur superbe, on dosa encore une fois le soufre de $H^2S$. On en trouva 4.16 pour 100; ce soufre n'était donc même pas diminué et, à plus forte raison, réduit à zéro.

On a fait une autre expérience avec un bleu d'outremer en poudre d'une ténuité extrême. Il avait été préparé à dessein sans aucune précaution particulière, mais il a été calciné trois fois dans l'acide chlorhydrique sec, comme précédemment. Après chaque opération, dont la durée était d'une heure, on a broyé et lavé la substance. On a voulu ainsi voir si l'on obtiendrait un bleu ne renfermant pas de soufre à l'état de $H^2S$, en n'empêchant pas les réactions secondaires; mais, même dans ces circonstances, le produit d'une couleur beaucoup moins intense, par suite de la décomposition qu'il a subie, donnait, avec l'acide chlorhydrique, un dégagement très-sensible d'hydrogène sulfuré, et la solution de nitrate d'argent, ainsi que celle de sulfate de cuivre, y précipitaient une quantité très-notable de sulfure métallique.

Ainsi donc, si le produit obtenu par les auteurs dont nous parlons, ne dégageait plus, par les acides, qu'une *trace* d'hydrogène sulfuré, cela tenait à l'action de l'acide chlorhydrique absorbé et à l'influence oxydante de l'air.

Par ces deux causes, la quantité de $H^2S$ a été considérablement abaissée et celle des combinaisons oxysulfurées très-augmentée. Le produit, quoique encore bleu, par suite de l'intensité de la coloration de l'outremer, ne pouvait fournir que relativement peu d'hydrogène sulfuré, dont la plus grande partie était en outre décomposée par l'acide sulfureux, développé en plus grande abondance.

D'ailleurs, dans l'expérience de Knapp, l'outremer blanc qui a servi de point de départ ne pouvait être qu'un bleu très-mélangé de silice, en vertu des considérations précédentes et aussi d'après la faible coloration du produit. Cela explique également pourquoi l'hydrogène sulfuré n'a pu être formé qu'en petite quantité.

Les expériences que l'on vient de rapporter fournissent par la même occasion une réponse à la remarque de Lehmann, trouvant qu'il eût été intéressant que mes recherches, qui avaient d'abord été exécutées principalement avec du bleu de Marienberg, fussent répétées avec un produit moins riche en soufre de $H^2S$.

Notre travail actuel cite les résultats identiques qui ont été obtenus avec des outremers de fabriques différentes, et les expériences décrites en dernier lieu montrent que l'on ne pouvait obtenir de produits pauvres en soufre de $H^2S$, lorsqu'on évitait les réactions secondaires qui, décomposant partiellement la substance, l'eussent transformée en un mélange d'une intensité colorante et moindre.

Fr. Knapp a publié récemment une suite de sa recherche (1), dans laquelle il décrit des réactions où l'apparition d'une couleur bleue est liée à la présence du soufre.

Il mentionne d'abord la coloration de l'hauyne par le soufre en combustion; coloration qui a été observée par plusieurs.

J'ai moi-même, dès 1879 (2), appelé l'attention sur les propriétés de l'hauyne et ses relations avec l'outremer; j'avais déjà, dès cette époque, fait des recherches sur ce sujet, mais ce n'est que dans le présent travail que les résultats ont été spécialement communiqués.

Knapp parle ensuite d'un verre bleu, que l'on obtient en fondant du foie de soufre avec du borax et de l'acide borique, puis de la production d'une couleur bleue par la fusion du rhodanure de potassium. On sait que, dans ce dernier cas, le produit est bleu seulement à la chaleur rouge; refroidi, il se décolore et bleuit de nouveau lorsqu'on le chauffe. Knapp fait remarquer qu'on ne peut pas fixer cette couleur, en ajoutant du kaolin ou des éléments de l'outremer.

Le *platine*, au contraire, prendrait une teinte bleue, par la mise en contact avec le rhodanure de potassium fondu et surchauffé (ce qui évidemment indique la formation du sulfure de platine. H).

Il se produit une coloration bleue instantanée dans la liqueur aqueuse, formée par la solution du chlorure de fer et de l'hydrogène sulfuré ou du foie de soufre.

Un fait semblable est celui de la solution de tartrate de potassium, qui, chauffée avec de l'hyposulfite de potassium dans un tube fermé à la lampe, prend une couleur bleue, disparaissant par le refroidissement. Enfin, l'anhydride sulfurique donne avec le soufre un produit bleu.

Tous ces faits sont résumés par Knapp de la manière suivante :

Dans tous les cas, la production de la couleur bleue se rattache au soufre. Dans tous, excepté peut-être le dernier, il y a décomposition de la substance et élimination de soufre par un réactif ou par dissociation.

La coloration du rhodanure de potassium fondu et du tartrate de potassium en dissolution, semblerait due, d'après Knapp, à la dissociation, qui, par le refroidissement, réagissait en sens contraire, car il n'existe pas de cause empêchant la combinaison de se reproduire, comme cela a lieu, au contraire, pour les silicates et les borates. Ceux-ci sembleraient ainsi être nécessaires seulement pour maintenir la couleur et non pour la produire. Cette idée a déjà été exprimée d'une manière exactement semblable, en 1858, par Nœllner (3), qui s'est appuyé en partie sur les mêmes expériences.

Knapp rapporte ensuite une longue série d'expériences d'essais exécutées sur une petite échelle (dans un tube clos ou sur une plaque de platine), dont il conclut que la silice seule peut, avec le concours du verre soluble, former de l'outremer bleu. L'alumine seule, sans silice, se colorerait également en bleu. De même, le borate d'aluminium, le phosphate de calcium, l'oxyde d'étain, la porcelaine, le verre et l'harmotome seraient colorés en bleu par le sulfure de sodium.

Ces expériences, d'ailleurs, sont rangées par Knapp parmi les plus difficiles et les plus incertaines de la chimie. Tantôt la couleur se produisait avec la plus grande facilité; d'autres fois, des douzaines d'expériences étaient manquées.

Naturellement, c'est à M. Knapp d'expliquer quelle relation toutes ces réactions peuvent avoir entre elles et avec l'outremer. Je ne puis cependant m'empêcher de faire observer que la production d'une couleur bleue dans une solution aqueuse ou dans un flux à la température rouge, qui se décolore par le refroidissement, ne saurait en aucune façon être l'effet du soufre direct ou précipité d'une combinaison. Il faudrait, pour que cela pût être, que M. Knapp fût en état d'isoler un soufre bleu, soluble dans l'eau, avec une coloration bleue, et non volatil au rouge. Autrement, on est obligé d'attribuer la coloration bleue à certaines combinaisons de nature très-différente, suivant le réactif employé.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 787, et *Moniteur scientifique*, mars 1880.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXXIII, p. 479.

(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CVIII, p. 8.

Dans le cas de l'anhydride sulfurique et du soufre, la couleur bleue, que Knapp compare aussi à l'outremer, est due à la formation d'un sesquioxyde bleu $S^2O^3$. Cela a été démontré aussi par R. Weber, en 1875 (1), qui a isolé et analysé cet oxyde.

La coloration du platine dans le rhodanure de potassium doit certainement avoir pour cause la production d'un sulfure de platine. Pour les autres expériences, on pourrait trouver des explications analogues. La condition essentielle pour que les essais de Knapp soient probants, c'est la pureté des matériaux employés, démontrée par une analyse rigoureuse.

Comme il peut évidemment exister beaucoup de combinaisons bleues du soufre autres que l'outremer, il n'y a, dans tout le travail de Knapp, rien qui soit contraire à la formule d'outremer adoptée par moi, sauf cette remarque que l'alumine n'est pas nécessaire pour la formation de l'outremer, qu'il peut être fourni aussi par la *silice seule*, à laquelle on ajoute du verre soluble.

Knapp s'est appuyé sur Rickmann, qui prétendait avoir préparé de l'outremer sans alumine (voir plus haut) ; mais Rickmann (2) a depuis déclaré lui-même qu'il s'était trompé.

Reste donc seulement l'essai exécuté par Knapp.

Il n'est fait aucune mention relativement à la pureté des matériaux qui ont servi dans cette expérience. Cependant, le verre soluble, par exemple, doit être très-difficile à obtenir sans mélange d'alumine.

Ce produit paraît même n'avoir pas encore été analysé. Rien ne prouve donc que la coloration observée n'était pas due à un mélange d'alumine.

Dans une communication parue il n'y a pas longtemps, A. Rinne (3) défend l'opinion, abandonnée aujourd'hui par la plupart des chimistes, que l'outremer proprement dit n'est pas une combinaison chimique, mais un mélange. Les raisons qu'il donne n'ont aucune valeur. Parce que l'eau a pu extraire de l'outremer bleu brut plus de sulfate que d'un vert de la même calcination, et que le premier donnait, avec les acides, plus d'hydrogène sulfuré que le second. L'auteur en conclut que le sulfure de sodium existe comme tel dans l'outremer. « Et, s'il en est ainsi, dit-il, si le sulfure de sodium y existe comme tel, l'outremer n'est pas une combinaison chimique, mais un alumino-silicate de sodium, dans lequel le sulfure desodium est dissous mécaniquement. »

On ne comprend pas comment l'auteur conçoit que le sulfure de sodium, existant comme tel, est dissous mécaniquement, et cela d'ailleurs ne s'accorde pas avec la couleur bleue de l'outremer. Puisque les combinaisons sulfurées du sodium ne peuvent pas être retirées par le lavage de l'outremer formé, il ne saurait être question de la solution mécanique, ni de la présence de sulfure de sodium *comme tel*.

La combinaison du soufre et du sodium a perdu ses propriétés individuelles, solubilité, couleur, etc.; donc elle s'est combinée chimiquement.

L'auteur dit dans une note que la fixation du sulfure de sodium par le silicate n'a pas lieu non plus d'après les rapports atomiques, mais d'après la quantité disponible de sulfure.

Or, dans le mélange d'outremer, le silicate rencontre du sulfure de sodium, ou bien de la soude et du soufre en grand excès, mais une valable portion ne se combine pas et est entraînée plus tard par le lavage, sous forme de sulfate de soude, formé par oxydation du sulfure, etc.

Dans la fabrication, on emploie, d'après Hoffmann (4), pour 100 quintaux d'outremer, 60 quintaux de soude au lieu de 34 qui sont nécessaires, 60 quintaux de soufre au lieu de 15.

Nous avons donc ici, au point de vue technique, un phénomène entièrement semblable

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CLVI, p. 531.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCXXXII, p. 167.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1323.

(4) Rapport sur les progrès de l'industrie d'outremer et Développement de l'industrie chimique, par A.-W. Hoffmann (en allem.).

à celui qui a lieu dans la décomposition du carbonate de baryte par la soude, où lorsqu'on éloigne la partie des matériaux, qui est en excès, il reste une combinaison insoluble, chimiquement pure. Maintenant il est naturel que, par des causes secondaires, la formation de l'outremer soit incomplète dans quelques points de la masse.

Au moment où je termine ce travail, il m'arrive un grand Mémoire de R. de Forcrand, dont il faut dire quelques mots.

L'auteur expose que, d'après ses recherches microscopiques, l'outremer vert non moulu, ainsi que les outremers violet et rouge, sont formés de cristaux. L'outremer bleu n'en renfermerait que de très-petits; mais, traité à 180 degrés par une solution de chlorure de mercure et calciné ensuite dans l'acide chlorhydrique, il passerait également à l'état cristallisé. Tous ces cristaux appartiendraient au système cubique.

D'après une analyse, dans laquelle il n'a pas été tenu compte de l'eau et du résidu argileux, de Forcrand trouve, pour l'outremer bleu *cristallisé*, la formule (en équivalents) $NaO, Al^2O^3.2SiO^3 + {}^1/_2 NaS^4O$; la seconde partie de cette formule peut devenir ${}^1/_2 NaO S^4O^4$, puisque le reste qui manque pour la composition en centièmes (2.72 pour 100) est de l'oxygène (l'auteur ignore complétement que tous les outremers retiennent plusieurs centièmes d'eau, même à 100 degrés).

De Forcrand parle ensuite de l'existence d'un acide bleu $S^4O^3$ (anhydride) qui n'avait pas encore été découvert et qui pourrait bien être la cause de la couleur bleue, formée par la rencontre de l'anhydride sulfurique avec le soufre; combiné au carbonate de soude et au silicate d'alumine, cet acide formerait l'outremer bleu. M. de Forcrand ne sait donc pas que, d'après les recherches de R. Weber, le corps bleu, auquel donnent naissance l'anhydride sulfurique et le soufre, est le sesquioxyde $S^2O^3$, qui ne possède pas de propriétés acides.

Je n'insisterai pas davantage sur cette partie du Mémoire, vu que l'auteur lui-même n'ajoute pas une grande importance à ses formules d'outremer et que, dans ce qui précède, je me suis suffisamment étendu sur la construction de ces formules.

L'affirmation de Forcrand, d'avoir obtenu de l'outremer cristallisé, mérite qu'on s'y arrête.

Fort heureusement, l'auteur a joint a joint à son Mémoire six dessins coloriés, soigneusement exécutées. Ce sont — je puis l'assurer — des reproductions fidèles de ces écailles et granules, de forme irrégulière, à bords conchoïdes, que présente sous le microscope l'outremer non moulu (et même moulu). C'est l'aspect que montre toute substance qui a subi un certain degré de fusion ignée, et c'est précisément ce qui a convaincu tous les chimistes que l'outremer n'a pas de forme cristalline. Le système de ces cristaux est difficile à déterminer d'après l'auteur, parce que ce sont plutôt des fragments de cristaux. (Et pourtant, il s'agit de l'outremer non moulu!)

L'auteur ajoute, en note seulement, que dans quelques échantillons, on apercevait des surfaces quadrangulaires et même des cubes complets, mais que ces cas étaient rares. Cependant sur ses dessins si exacts, il ne nous montre aucune figure qui ressemble, même de loin, à un carré ou à un cube; les cristaux paraissent ainsi, en effet, bien rares.

Et cela m'étonnerait si parmi des millions de ces corpuscules à arêtes vives, ayant toutes les formes possibles, on n'en découvrait quelques-unes figurant un carré ou un cube. On doit même pouvoir y trouver des rhomboèdres et des tétraèdres, en se donnant seulement la peine de bien chercher.

De Forcrand prouve aussi la cristallisation régulière de l'outremer par la lumière polarisée. Les cristaux d'outremer sont inactifs, donc ils appartiennent au système cubique.

Il pourrait dire, avec autant de raison, que le verre pulvérisé est formé de cristaux

---

(1) En préparant un outremer blanc, R. Hoffmann et C. Grünzweig ont vu de très-petits cristaux cubiques, d'un vert pâle. — (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 865.)

Il me semble résulter de la recherche de Nordenskiœld, que la cristallisation cubique du lapis-lazuli n'appartient pas à la couleur bleue, mais à la substance fondamentale blanche (voir plus loin); de sorte que l'outremer naturel ne présente pas non plus de forme cristalline.

cubiques; car l'inactivité sur la lumière polarisée est une propriété commune à tous les corps amorphes.

Je crois, en effet, que si l'on parvenait à le faire cristalliser (1), les cristaux de l'outremer auraient la forme cubique, qui est celle des minéraux du groupe lapis-lazuli (hauyne, etc.). En attendant, les données de de Forcrand ne sont qu'une nouvelle preuve que les conditions pour faire cristalliser l'outremer ne sont pas encore connues.

Il résulte de ce qui précède que les théories nouvelles sur la combustion de l'outremer sont, ou tout à fait inadmissibles, ou très-peu en harmonie avec les faits d'expériences. Il n'existe, au contraire, aucun fait connu, qui soit en contradiction avec la théorie présentée dans ce travail. La formule $2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S^2$, à laquelle elle conduit, est parfaitement d'accord avec les réactions de l'outremer, ses produits de dissociation et son mode de formation.

### SUR LA FORMATION DE L'OUTREMER ET DES MINÉRAUX DU GROUPE LAZULITE

La formation de l'outremer, au moyen de ses matériaux, commence évidemment avec la décomposition de l'argile par la soude ou par le sulfure de sodium, par la soude et le soufre, ou par le sulfate de soude et le charbon.

La composition du kaolin sec est reconnue comme pouvant être exprimée par la formule $H^2Al^2Si^2O^8 + H^2O$. Le kaolin étant calciné avec un excès de soude, qui sera éloigné plus tard par le lavage, il se forme, sous élimination d'eau, un silicate blanc, qui, d'après l'analyse de Gmelin, est représenté par la formule $Na^2Al^2Si^2O^8$; cela a été confirmée aussi par R. Hoffmann. (Avec le carbonate de potassium, ou avec le sulfate de potassium et le charbon, on obtient, d'après Gmelin, la combinaison correspondante $K^2Al^2Si^2O^8$.)

A l'état isolé, ce silicate $Na^2Al^2Si^2O^8$ constitue la néphéline; combiné au sulfate de sodium, au chlorure de sodium, etc., il forme les minéraux du groupe hauyne ou de la lazulite.

Dans la charge incandescente du four d'outremer, 2 molécules de ce silicate, formé artificiellement, s'unissant à 1 molécule $Na^2S$, donnent l'outremer blanc $2Na^2Al^2Si^2O^8, Na^2S$. Celui-ci, au moment où il prend naissance, fixe du soufre naissant, que dégage la masse en calcination, et passe à l'état d'outremer bleu $2Na^2Al^2Si^2O^8, Na^2S^2$.

On peut expliquer d'une manière aussi simple la formation des minéraux du groupe, auquel est considéré appartenir l'outremer naturel.

Tous ces minéraux sont d'origines volcanique. La meilleure source de l'hauyne (noséane), de la microsommite et de la sodalithe, sont les bombes lancées par les volcans en activité ou éteints (1). Souvent les arêtes des cristaux semblent comme effacées par la fusion. Au sujet des cristaux de lazulite de la Bucharie, Nordenskiœld rapporte que tous les morceaux superficiels avaient un aspect terne particulier, comme s'ils avaient été calcinés.

Ce groupe de minéraux a aussi pour particularité de présenter fréquemment une coloration bleu clair ou bleu foncé, verte ou vert-bleu.

D'après Rammelsberg (2), la couleur bleue de l'hauyne et de certaines sodalithes semble être due à la même combinaison sulfurée, qui colore aussi en bleu le silicate incolore de la lazulite, bien qu'elle n'existe qu'en quantité extrêmement faible. Cette présomption reçoit un appui important d'un fait expérimental.

Lorsqu'en effet les minéraux en question sont décomposés par un acide, ils dégagent une trace d'hydrogène sulfuré, et perdent en même temps leur couleur.

H. Vogelsang (3), qui a étudié au microscope des lamelles minces de noséane provenant du minerai de leucite de Rieden et d'Olbrüch, les a vues colorées en bleu clair ou

---

(1) On a trouvé aussi de la lazulite parmi les pierres lancées par le mont Somma (*Minéralogie*, par Neumann; 1874).

(2) Rammelsberg. *Mineral Chemie*, p. 707.

(3) *Ueber die naturlichen Ultramarin-verbindungen. Bonn*, 1874.

en vert, principalement sur les bords ; la couleur s'affaiblissait en s'étendant vers la partie intérieure du cristal, dont le centre était souvent incolore.

La même chose a lieu pour l'hauyne de la lave de Niedermendig.

Dans la phonolithe de noséane du Hohentwiel, la couleur diminue également de la périphirée au centre, dans les cristaux volumineux ; tandis que les cristaux plus petits ont une teinte uniforme. Dans une autre variété de la même provenance, la couleur verte des noséanes suit généralement les fentes irrégulières qui traversent les cristaux.

La structure microscopique de ces minéraux montre donc que leur coloration est l'effet d'une réaction chimique, qui modifie de dehors en dedans les cristaux déjà formés. Nous avons, d'autre part, les expériences de Rath, Dressel et Vogelsang. D'après elles, les hauynes et les noséanes, chauffées avec du soufre, ou même simplement calcinées au contact de l'air, deviennent bleues.

Il est donc permis de supposer que les cristaux des hauynes naturelles doivent aussi leur couleur à l'acide sulfureux ou à l'oxygène de l'atmosphère, qui ont agi sur eux à la température de l'incandescence.

Mes propres expériences, précédemment mentionnées, indiquent que ces minéraux (on n'a essayé que l'hauyne et la noséane) renferment souvent de l'outremer blanc, bien qu'en très-petite quantité. Il faut donc qu'à l'époque de leur formation ils aient été exposés d'une manière passagère à une température réductrice incandescente, par laquelle une très-petite partie du sulfate de sodium a été réduite à l'état de sulfure.

L'agent réducteur a pu être l'hydrogène sulfuré et même la vapeur de soufre, puisque l'un et l'autre, des expériences l'ont démontré, décomposent le sulfate de sodium au rouge.

Si donc l'acide sulfureux ou l'air ont pu agir sur de tels cristaux, encore incolores et chauds, ils ont dû changer en bleu ou en vert la petite portion d'outremer blanc, antérieurement formée, et cristallisée ensemble avec l'hauyne évidemment isomorphe ; et c'est ce qui a donné lieu ensuite à la coloration bleue.

Les cristaux qui n'avaient pas été touchés par les gaz réducteurs au moment de leur formation ne pouvaient plus être colorés par ces gaz, ni même par le soufre en combustion ou l'acide chlorhydrique chaud. C'est ce qui explique pourquoi Dressel et Vogelsang ont toujours trouvé dans leurs expériences des cristaux qui ne pouvaient être colorés en bleu.

Certains cristaux ont pu subir dès l'origine une réduction partielle, mais, plus tard, ils n'ont pas été exposés suffisamment à l'influence de l'oxygène ou de l'acide sulfureux ; ils renferment donc de l'outremer blanc inaltéré, et peuvent, par conséquent, être bleuis artificiellement : c'est ce qui a lieu pour les hauynes et les noséanes.

Le lapis-lazuli nous offre des phénomènes analogues. Les analyses de ce minéral ont donné des résultats variables ; cela tient à ce que la lazulite de nos collections n'est pas une substance homogène, mais un mélange. La démonstration en a été faite d'une manière péremptoire, en 1857, par Nordenskjœld (1) ; H. Fischer, H. Vogelsang et d'autres l'ont constaté de leur côté par l'observation microscopique.

Nordenskiold dit que les cristaux réguliers de la lazulite (de Bucharie), dont les surfaces ne sont pas très-brillantes, sont généralement colorés en bleu profond, mais que les autres sont complétement incolores. Une lazulite du lac Baïkal était, sur différents points, verte, bleue, violette, rouge clair, et en quelques endroits seulement bleu foncé.

Lorsqu'on exposait un morceau coloré à la flamme d'un chalumeau, la couleur souvent faible, mais uniformément distribuée, se ramassait en quelques points nettement circonscrits, et, après le refroidissement, ces mêmes points étaient colorés en bleu foncé.

Les parties colorées, quelle que fût leur couleur primitive, devenaient toujours bleu foncé lorsqu'on les chauffait. Ailleurs, le même auteur ajoute :

« Le minéral qui constitue la lazulite proprement dite, et dans lequel se réunit tout

---

(1) *Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou*, t. XXX, p. 213.

d'abord le pigment, est régulier. Dans les cristaux peu colorés, en chauffant fortement, la matière colorante se réunit en certains points et laisse les autres incolores. »

Nordenskiold considère, par conséquent, la lazulite comme un minéral incolore par lui-même, mais coloré par places, par une matière pigmentaire, en bleu, en vert, etc., et cristallisant dans le système régulier (∞ O . ∞ O ∞). Il regrette qu'on ne posséde pas d'analyse de ces cristaux incolores, à cause de leur rareté ; on aurait pu ainsi déterminer les éléments qui appartiennent à la matière colorante.

Il serait peut-être plus exact de désigner sous le nom de *lapis-lazuli* ou *lazulite, lazurite*, la matière colorante elle-même, et de donner un autre nom à la substance incolore qui lui sert de support.

Sur la nature de cette substance incolore, nous ne pouvons que faire des hypothèses. Quand Nordenskiœld dit qu'en chauffant le minéral au chalumeau, la couleur se rassemble sur les points qui ont été directement chauffés, c'est peut-être parce qu'en ces points la couleur était d'un bleu plus vif. C'est ce fait qui rend probable que le minéral incolore, cristallisé en cubes, est un outremer blanc naturel, $Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S$ (ou peut-être avec une proportion double de $Na^2S$), duquel se forme l'outremer bleu, sous l'action de l'oxygène ou de l'acide sulfureux.

Il y aurait donc grand intérêt à pouvoir reconnaître par l'analyse si ce minéral cristallisé incolore est réellement identique à l'outremer blanc.

Grâce à la bonté de M. le professeur Lepsius, à Darmstadt, et en partie aussi par les soins de M. le docteur Hintze, à Kehl, j'ai eu à ma disposition divers échantillons de lazulite que l'on a fait venir de la Bucharie, des bords de l'Oxus (Tartarie) et de la Chine. J'ai essayé de retrouver cette substance blanche, produisant sous le chalumeau le phénomène de coloration, dont parle l'auteur précité. Je n'y pus parvenir. Peut-être M. Nordenskiœld est-il encore en possession de ce minéral et pourrait-il éclaircir cette question.

Si la substance disponible était impropre et insuffisante pour l'analyse quantative, on pourrait rechercher la manière dont elle se comporte avec les acides étendus (dégagement d'hydrogène sulfuré), et si elle bleuit dans l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur ou par la calcination répétée avec du soufre ; on établirait par ce moyen sa relation avec l'outremer blanc.

Reste encore cette question : l'hauyne est-elle un produit d'oxydation de lazulite, ou bien est-elle la matière initiale dont l'outremer bleu a été formé?

D'après E. Guimet (1), l'oxydation au rouge de l'outremer bleu aboutit à une substance blanche qui n'a pas encore été étudiée, et qui peut reprendre la couleur bleue par les réactifs. Mais, dans des minéraux du groupe hauyne, on trouve non-seulement des traces d'une matière colorante bleue, mais aussi de l'outremer blanc qui, par oxydation ou avec l'acide sulfureux, pourrait produire du bleu.

Là où l'oxydation est aussi avancée que dans l'hauyne, dont presque toute la masse est formée de sulfo-silicate, il sera difficile évidemment de rencontrer des portions de la matière primitive (outremer blanc), qui ne soient pas au moins à l'état de bleu intermédiaire. On peut même considérer les cristaux incolores d'hauyne comme provenant directement de la lave, de sorte que l'hauyne n'est pas un produit d'oxydation de la lazulite.

Nous sommes au contraire dans le vrai, si nous admettons que l'hauyne et la sodalithe ont été formées par l'action de l'acide sulfureux au contact de l'air, ou de l'acide chlorhydrique sur des silicates chargés de carbonate de soude et qu'elles se forment encore aujourd'hui dans les volcans en activité.

Si la substance incolore de la lazulite, qui a été observée par Nordenskiœld, est réellement de l'outremer blanc plus ou moins pur, comme cela est très-probable, elle pourrait avoir été produite par l'action énergique de matières réductrices sur un sulfo-silicate (hauyne), ou, ce qui est beaucoup plus probable, par l'influence directe, à la température

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 99.

rouge, du soufre ou de l'acide sulfureux sur de l'alumino-silicate de sodium riche en carbonate de soude (1).

L'accès simultané ou consécutif de l'air ou de l'acide sulfureux transformera ensuite une plus ou moins grande partie de l'outremer blanc (silicate-monosulfure) en outremer bleu (silicate disulfure), et même sur quelques points l'oxydation pourra être poussée jusqu'à l'outremer violet ou rouge.

Ces matières colorées, mélangées en proportions variables de silicate étranger, d'outremer blanc, de grains de chaux, etc., constituent le minéral que nous appelons *lazulite*.

### RÉCAPITULATION DES PRINCIPAUX RÉSULTATS

L'outremer bleu de sodium pur, chauffé avec une solution d'argent, passe à l'état d'outremer d'argent jaune clair. La composition de ce dernier a été la même, quelle que fût la provenance de l'outremer avec lequel il avait été préparé.

Des réactions de l'outremer d'argent, il résulte que le silicate qui y est contenu renferme deux fois plus d'atomes d'argent que le sulfure d'argent juxtaposé, et que, par l'ébullition avec une solution de chlorure de sodium, l'argent du silicate peut seul être remplacé par du sodium.

Par la fusion avec les alcalis haloïdes, il se forme des outremers d'alcalis sans argent. On peut obtenir aussi un outremer de potassium vert et un outremer de lithium rouge.

Il ressort d'une série d'analyses exécutées par moi et aussi par d'autres, que, déduction étant faite de l'eau et du résidu argileux, les outremers de très-bonne qualité, provenant de différentes fabriques, différemment préparés et à métaux monoatomiques différents, ont présenté le même rapport atomique, $M'^{2.9}Al^{2.2-2.5}Si^{2.4-2.6}SO^{9-11}$. Comme par suite de réactions secondaires impossibles à éviter, le produit des fabriques doit contenir nécessairement un peu plus d'aluminium et de silicium que l'outremer chimiquement pur, il est probable que sa véritable formule atomique est $M'^{3}Al^{2}Si^{2}SO^{8.4-8.7}$.

Un magnifique bleu d'outremer exempt de combinaisons oxygénées du soufre (et préparé par un procédé spécial) a montré la même composition que les autres outremers.

Dans ce produit, le mode de combinaison du soufre n'a pu être modifié par l'action de l'air, comme cela a lieu pour l'outremer de fabrique, dont pour cette raison l'étude est entravée. Cette combinaison était un *bisulfure*, ce qui s'accorde parfaitement avec les produits de dissociation de l'outremer d'argent et avec la combinaison plus stable d'un tiers de l'argent. Conformément à ce fait, la formule des outremers doit être modifiée ainsi :

$$M'^{4}Al^{4}Si^{4}O^{16.8-17.4}, M'S, \text{ ou bien } 2M'^{2}Al^{2}Si^{2}O^{8.4-8.7}, M'^{2}S^{2}$$

L'outremer bleu pur semble donc avoir pour composition $2Na^{2}Al^{2}Si^{2}O^{8}, Na^{2}S^{2}$; c'est-à-dire qu'il est formé par la combinaison d'un silicate $Na^{2}Al^{2}Si^{2}O^{8}$ avec du bisulfure de sodium; le silicate constitue la substance fondamentale de la *néphéline* et peut être préparé artificiellement au moyen de l'argile et de la soude.

Le même silicate est contenu aussi dans différents minéraux du groupe lazulite.

L'hauyne (noséane), $2Na^{2}Al^{2}Si^{2}O^{8}, Na^{2}SO^{4}$, calcinée dans l'hydrogène, se change en outremer blanc, $2Na^{2}Al^{2}Si^{2}O^{8}, Na^{2}S$ ; celui-ci, lavé et traité par les agents colorants, fournit un mélange de bleu d'outremer et de silicate de néphéline. C'est pour cette raison que si l'outremer blanc est pur, le bleu sera encore moins pur et partant de couleur plus faible que le bleu de fabrique, qui est déjà impur par lui-même. Dans le four, l'outremer blanc se forme le premier; au même moment, il fixe le soufre également à l'état naissant, qui se dégage de la masse incandescente renfermant un excès de sulfure de sodium, sous

---

(1) Dans une expérience de E. Buchner (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 989), la poudre de natrolithe calcinée dans la vapeur de sulfure de carbone, donna une masse coloré en noir par un précipité de charbon, dans laquelle on pouvait distinguer des particules vertes, qui se coloraient en bleu lorsqu'on les chauffait dans une atmosphère d'acide chlorhydrique. Büchner en conclut que la lazurite a été formée de la natrolithe.

l'action de l'acide sulfureux et de l'air. La formation de la couleur bleue repose donc sur le changement du monosulfure combiné à du silicate en bisulfure, par le soufre à l'état naissant.

Il n'est pas encore suffisamment établi si l'outremer vert du ton le plus pur peut être considéré comme un produit intermédiaire indépendant, par exemple comme une combinaison d'outremer blanc et bleu.

La question du *principe colorant*, qui vient de reparaître de nouveau, résulte d'une théorie aujourd'hui justement abandonnée.

Les théories qui sont en contradiction avec notre formule d'outremer, sont insoutenables, ou bien elles sont si peu d'accord avec les expériences sur lesquelles elles prétendent s'appuyer, qu'elles ne méritent aucune confiance.

Il n'existe, au contraire, aucun fait positif qui soit contraire à notre théorie. Celle-ci, en outre, s'accorde avec les réactions et les produits de décomposition des outremers et avec les diverses manières dont l'argent est combiné dans l'outremer d'argent. Cette théorie explique le mode de formation de l'outremer ainsi que ses rapports avec les minéraux du groupe lazulite.

La formation de l'outremer au moyen de l'argile et ses relations avec les minéraux, peuvent être exprimées par les formules suivantes :

| | |
|---|---|
| Kaolin.................... | $H^2Al^2Si^2O^8.H^2O$ |
| Kaolin calciné avec de la soude (néphéline)........ | $Na^2Al^2Si^2O^8$ |
| Hauyne (noséane).......... | $2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2SO^4$ |
| Outremer blanc ........... | $2Na^2Al^2Si^2O^8.Na^2S$ |
| Outremer bleu............. | $2NaAl^2Si^2O^8.Na^2S^2$ |
| Sodalithe................. | $3Na^2Al^2Si^2O^8.2NaCl.$ |

La question de la constitution de l'outremer est fort difficile. Aussi ne prétendons-nous pas en avoir apporté dans ce travail la solution complète pour tous les cas. Nous ne nous sommes occupés que de l'outremer *bleu pur*, que l'on prépare avec du kaolin exempt de sable, du sulfate de soude et du charbon ou de la soude et du soufre.

Nous avons laissé en dehors de nos expériences l'outremer bleu rougeâtre, qui renferme moitié plus de soufre et résiste mieux aux acides. Ce produit est préparé avec des additions variables de quartz ou de terre d'infusoire faites à un mélange d'outremer ordinaire. Nous n'avons pas traité davantage les dérivés jaunes et rouges, ni ceux qui renferment simultanément des métaux monoatomiques différents. Or, la genèse de tous ces corps est intimement liée à celle de l'outremer bleu, et il est nécessaire de les étudier à fond afin de pouvoir résoudre la question dans toute sa généralité.

Zurich. Laboratoire de chimie technologique du Polythechnicum.

---

# SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

## Grand prix de M. le marquis d'Argenteuil (12000 fr.)

M. Davanne, membre du Comité des constructions et des beaux-arts appliqués à l'industrie, lit, au nom de ce Comité, le Rapport suivant qu'a motivé la décision du Conseil, par laquelle ce grand prix a été décerné à M. Alphonse Poitevin.

« Messieurs, la Société d'encouragement décerne le grand prix du marquis d'Argenteuil à M. Alphonse Poitevin.

Pour apprécier les titres de M. Poitevin à cette récompense élevée, il faut se rendre compte de ce mouvement d'expansion par lequel la photographie se rattache désormais aux grandes industries graphiques, leur apporte des méthodes nouvelles, devient, non pas la rivale, mais l'auxiliaire des arts de l'impression sous leurs diverses formes et

pénètre ainsi dans presque toutes les branches des connaissances humaines : il faut comprendre comment les études de ce savant chercheur ont été le point de départ et le point d'appui de ces progrès généraux.

Nous avons vu, au début, la photographie faire naître les espérances les plus légitimes; en effet, obtenir la représentation d'un objet par le reflet lumineux qui le rend visible, c'est saisir la vérité, c'est pour la science une immense conquête; aussi, à ce moment, nous trouvons reliés aux recherches photographiques les noms de savants illustres, et peut-être les progrès eussent été plus considérables si ce concours ne s'était pas ralenti.

Mais bientôt une application presque inespérée, due à ces recherches et à la découverte de moyens rapides, sembla s'emparer de toute la photographie et la restreindre à une spécialité artistique, lucrative et relativement facile. Photographie devint synonyme de portrait; alors le premier mouvement scientifique s'atténue, il semble que les savants s'écartent de ce nouveau-né qui, dès ses premiers pas, s'engage dans une voie pratique où ils n'ont pas à le suivre.

M. Poitevin, cependant, qui, dès 1842, avait tenté des essais pour arriver à des procédés de gravure photographique, n'abandonna pas ses recherches, et il les a continuées sans relâche pendant plus de trente ans, comprenant qu au-delà d'une application spéciale, il y avait de grands services à rendre.

La science et les arts avaient compté, en effet, sur une méthode de vulgarisation qui leur a manqué lorsqu'il s'est agi de la mettre en œuvre. Dès les premiers essais faits pour substituer à la satisfaction intime d'avoir quelques épreuves, une production large pouvant servir à l'instruction de tous, on s'aperçut vite que les tirages d'épreuves purement photographiques étaient lents et capricieux, car la force qui leur donne naissance, la lumière, est elle-même inégale et capricieuse; ils étaient coûteux, car les produits employés, or et argent, sont les métaux les plus précieux; enfin, défaut plus capital encore, l'épreuve, obtenue souvent à grand'peine et à grand frais, n'avait aucune solidité. Nous savons qu'à moins de soins minutieux, elle s'altère et s'efface en quelques années.

Donc la photographie ne devait réaliser les espérances si légitiment conçues que du jour où de nouvelles méthodes permettraient de s'affranchir des caprices de la lumière, de faire des épreuves solides et économiques, et elle ne pouvait prendre son importance réelle que si, cessant de se restreindre en elle-même, elle parvenait à se relier à ces grandes industries graphiques qui répandent partout les éléments de l'étude et de l'instruction.

Aujourd'hui le problème est résolu; l'est-il dans des conditions telles que la photographie vienne remplacer les anciens moyens d'exécution en donnant des résultats identiques? Non, les résultats diffèrent comme les méthodes qui leur donnent naissance, mais la photographie, par de nouveaux procédés de gravure, de typographie, de lithographie, s'est alliée et non substituée à ces modes d'impression; elle a gardé, en outre, divers modes d'exécution où elle reste elle-même, tout en donnant des épreuves inaltérables; elle s'est donc affranchie des limites qui lui semblaient posées, et ce progrès considérable nous le devons, pour la majeure partie, aux études de M. Poitevin.

Parmi les inventions nombreuses qui ont valu successivement à M. Poitevin les encouragements si mérités de la Société (médaille de 500 francs en 1848), ceux de la Société de photographie, le prix du duc Albert de Luynes, de nombreuses insertions dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences et le titre de chevalier de la Légion d'honneur à la suite de l'Exposition universelle de Londres en 1862, nous rappellerons principalement celles qui ont amené les applications pratiques.

Une partie de ces études ont porté sur les propriétés nouvelles que prennent, sous l'influence de la lumière, certaines matières organiques, comme l'albumine, la gélatine ou les substances analogues lorsqu'elles sont additionnées d'un bichromate soluble.

Déjà les travaux de Mungo Ponton, en 1838; ceux de M. Ed. Becquerel, en 1840, avaient appelé l'attention sur ces modifications; MM. Paul Pretsch et Fox Talbot avaient cherché à utiliser l'insolubilité de la gélatine bichromatée après son insolation, mais ce fut M. Poi-

tevin qui fit de ces réactions l'étude la plus complète, et chacune d'elles est devenue le point de départ d'applications importantes.

Il serait beaucoup trop long d'entrer dans les détails techniques nécessaires pour donner une explication de ces divers procédés ; je dois donc me borner à l'énumération des principaux ; ainsi :

Puisque la gélatine, l'albumine ou autres substances analogues additionnées d'un bichromate alcalin deviennent insolubles plus ou moins profondément et proportionnellement à la somme de lumière qui les a frappées, il suffit, dit M. Poitevin, d'incorporer à l'avance dans ces substances une matière colorante inerte quelconque (charbon, sanguine, sépia, etc., etc.). Ces couleurs restent emprisonnées dans la gélatine insolubilisée, en quantités proportionnelles à la lumière qui a traversé le cliché négatif, et l'on obtient ainsi des épreuves de la couleur choisie.

Cette méthode donne la photographie dite *au charbon,* ou mieux aux matières colorantes inertes ; elle nous fournit des épreuves indélébiles pour les portraits, les vues, les dessins et fac-similés de grands maîtres, etc.

Sur les indications du même inventeur, cette insolubilité partielle est utilisée d'une autre manière : après insolation du mélange bichromaté sensible sous un cliché de traits ou de points, la surface insolée est entièrement recouverte de noir d'impression, puis lavée. Les parties insolubles gardent le noir qui fait l'image, les parties solubles au contact de l'eau se dissolvent et entraînent le noir inutile ; le résultat est une épreuve à l'encre grasse. Mais si, comme on le fait presque toujours, cette encre grasse est une encre de report, l'image peut être immédiatement reportée sur pierre ou sur zinc pour les procédés lithographiques ou typographiques, et cette méthode est fréquemment utilisée concurremment avec les procédés au bitume de Judée, pour les travaux typographiques obtenus au moyen du gillotage.

Ce même mélange, employé en couches très-minces directement sur pierre, donnera, surtout pour les dessins de traits, les résultats de la lithographie ordinaire.

Si, au contraire, on emploie sur une surface plane, glace ou métal, une couche relativement épaisse de gélatine bichromatée, cette couche devient lithographique sous l'influence de la lumière, c'est-à-dire qu'elle prend l'encre grasse et repousse l'eau là où elle a reçu l'impression lumineuse ; au contraire, elle repousse l'encre et prend l'eau dans les parties non insolées, ce qui permet d'obtenir à l'encre grasse, par la presse lithographique, les modelés les plus délicats.

Nous venons de dire que la gélatine bichromatée, non insolée, absorbe l'eau comme la gélatine ordinaire, c'est dire qu'elle gonfle et prend un relief relativement considérable, tandis que la gélatine insolée repousse l'eau et ne gonfle pas. On obtient donc ainsi, par l'action seule de la lumière, des reliefs et des creux proportionnels à son identité, et M. Poitevin, par le moulage de ces reliefs photographiques, produisit des empreintes utilisables pour la gravure en creux ou en relief par ces mêmes moulages au moyen de matières céramiques, il put faire des lithophanies ou, encore, en remplissant les creux avec un émail vitrifiable légèrement teinté, il produisit au feu de moufle des images à teintes dégradées. Dans ce dernier ensemble de manipulations, on retrouve en germe un des procédés les plus curieux et les plus élégants de la photographie actuelle, la photoglyptie.

A ces travaux nous devons joindre des recherches sur l'emploi de la gélatine pour obtenir les clichés, sur la formation d'épreuves positives directes à la chambre noire et beaucoup d'autres, parmi lesquels nous devons mentionner plus particulièrement l'étude des modifications que fait éprouver la lumière à un mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique.

Après avoir constaté que sous l'influence de la lumière le perchlorure de fer ainsi mélangé est ramené à l'état de protochlorure, l'esprit sagace de M. Poitevin comprit de suite les applications de cette réaction.

Si on interpose un cliché photographique, cette réduction est proportionnelle à la

lumière transmise; il se fait donc une épreuve, mais elle est à l'état latent. Le protochlorure de fer est plus hygrométrique que le perchlorure, il attire l'humidité ambiante et il suffit de passer avec un blaireau une poudre colorée quelconque pour que le dessin soit accusé immédiatement avec une merveilleuse finesse.

Si on remplace la poudre colorée par une poudre d'émail, on a les éléments d'une épreuve vitrifiable.

Cette image obtenue ainsi par le saupoudrage peut être reportée par diverses méthodes sur papier, sur terre, sur bois, et donner une variété d'épreuves colorées, des émaux, des vitraux, des calques pour gravures, etc., etc.

Cette même transformation de perchlorure de fer en protochlorure, si elle est suffisamment accentuée, est accusée par le cyanoferrure de potassium, qui ne colore plus les parties réduites. Elle est la base du procédé de M. Pellet pour les copies de plans, procédé assez développé aujourd'hui pour que le papier préparé pour cet usage soit livré au commerce en quantité dépassant plusieurs mille mètres par mois.

Ainsi, par ses études, M. Poitevin a créé : la photographie dite *au charbon* ou matières colorantes diverses, puis différentes méthodes pour faire les épreuves aux encres grasses directes ou par report en lithographie et en typographie, les moulages pour céramique ou autres; par les réactions des sels de fer, il a donné d'autres méthodes pour faire des images colorées, des émaux, des vitraux, des copies de plans, etc.

L'influence de ces travaux sur le progrès photographique a paru tellement importante, qu'à l'Expositon de 1878, M. Poitevin, non exposant, a été réclamé par les jurés de France, d'Autriche et de Russie, qui l'ont proclamé collaborateur des trois nations et lui ont fait décerner un grand prix exceptionnel, le seul inscrit comme tel au catalogue; nous avions l'espoir, qu'appuyés sur le règlement qui prévoyait comme récompenses des allocations pécuniaires souvent utiles et désirées, les jurés obtiendraient que ce grand prix exceptionnel fût traduit autrement que par la médaille d'or des autres grands prix. Cet espoir est allé rejoindre tant d'autres espérances évanouies de M. Poitevin.

Nous ne savons que trop, en effet, que celui qui se livre à son génie d'inventeur, oublie souvent les nécessités de l'existence et, s'il récolte la gloire, presque toujours les fruits plus positifs de sa découverte sont recueillis par ceux qui ont su les cultiver. Cette amertune n'a pas manqué à M. Poitevin, il a vu glisser de ses mains les profits d'inventions trop tôt venues dont les applications, mûres aujourd'hui, sont fructueusement exploitées, alors que ses brevets sont depuis longtemps expirés.

Aussi, ce n'est pas à une invention, ni à un inventeur que vous décernez aujourd'hui ce grand prix du marquis d'Argenteuil, c'est au savant créateur d'un ensemble de méthodes qui se sont épanouies en une foule d'applications diverses, qui par la lithographie, la gravure, la typographie, la photographie inaltérable, facilitent pour le profit de tous la vulgarisation des sciences et des arts.

C'est la haute récompense bien méritée de ses longs et utiles travaux, qui, en le faisant inscrire sur ces tablettes murales où la Société d'encouragement compte les noms illustres de ses précédents lauréats, lui assure à jamais une large part de gloire. »

M. le Président remet à M. Davanne, pour être transmis à M. Poitevin, absent, le titre qui lui confère ce prix et une médaille commémorative de cette décision de la Société. Il le charge de lui exprimer les félicitations du Conseil qui, en constatant avec bonheur l'étendue et la fécondité de la voie que ces découvertes ont livrée à l'industrie, a saisi avec empressement l'occasion de décerner le plus important de ses prix à un ancien élève de l'École centrale, du génie le plus inventif et le plus pénétrant, du caractère le plus réservé et le plus modeste, dont la vie, consacrée au travail le plus opiniâtre, aura étéutile à tous et ne sera demeurée stérile que pour lui-même.

### Prix de 1000 francs pour l'utilisation des résidus de fabrique.

M. Félix Le Blanc lit, au nom du Comité des arts chimiques, le Rapport suivant sur le concours ouvert par la Société pour la solution de cette question

« Messieurs, votre Comité des arts chimiques m'a chargé de vous rendre compte du résultat du concours pour le prix destiné à récompenser l'auteur de l'utilisation d'un produit industriel resté jusqu'alors sans application.

Un seul candidat s'est présenté en adressant un travail complet. Disons, de suite, que ce candidat est M. Vincent (Camille), ingénieur civil, professeur de chimie industrielle à l'École centrale des arts et manufactures.

Le Conseil se rappelle que les remarquables travaux de M. Vincent ont déjà été l'objet de deux Rapports, au nom du Comité des arts chimiques, l'un par notre regretté collègue M. Lamy, l'autre par notre savant collègue M. le professeur Schützenberger. Dans sa dernière séance générale, la Société a décerné à M. Vincent une médaille d'or pour ses découvertes industrielles.

La classe 47 du jury des récompenses à l'Exposition universelle de 1878 a décerné à M. Vincent une médaille d'or pour la création des industries nouvelles dont il est l'inventeur (*sic*).

Ces renseignements préliminaires pourront excuser votre rapporteur si, dans l'exposé qui va suivre, il n'entre pas dans de longs détails pour développer les travaux et les découvertes de l'auteur, afin de justifier la proposition du Comité.

Pour apprécier la direction et l'importance des travaux industriels de l'auteur, nous vous demanderons d'abord la permission de reproduire un passage du Rapport d'un juge bien compétent, feu M. Lamy. Il s'exprimait ainsi, à la date du 11 mai 1877 :

« On sait que les vinasses constituent le produit obtenu lorsque, après avoir fait fermenter les mélasses des sucreries, on soumet le liquide provenant de cette fermentation à la distillation, pour en retirer l'alcool.

« Le résidu, ou vinasse, est un liquide très-aqueux, contenant la plupart des matières non volatiles, organiques et minérales, qui accompagnent le sucre contenu dans la betterave. En 1837, un industriel éminent, M. Dubrunfaut, créa une nouvelle industrie, celle des salins de betteraves. La production de ces sels et, notamment, du carbonate de potasse qu'ils fournissent, s'élève annuellement, pour la France seule, à 2000 tonnes.

« A l'ancien traitement, qui consistait (après concentration et dessiccation) à calciner les matières sur la sole d'un four à réverbère spécial (1) pour obtenir le salin des betteraves, M. Vincent (Camille) a substitué une décomposition en vase clos, soit une véritable distillation, permettant de recueillir et de condenser des produits qui, autrefois, étaient perdus, parce qu'ils se trouvaient brûlés ou entraînés, avec les gaz de la combustion, dans la cheminée et dispersés dans l'atmosphère. »

Les résultats des études de M. Vincent sur les produits de la distillation des vinasses de betteraves ont fait l'objet de plusieurs communications insérées dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences.

Les vinasses, concentrées d'abord à l'air libre, sont coulées ensuite dans des cornues en fonte, et donnent un salin plus facile à lessiver et plus riche en carbonate de potasse que celui qu'on obtenait, antérieurement, dans les fours à réverbère.

Les corps gazeux, ou en vapeurs, ayant été dirigés dans des appareils réfrigérants, donnent lieu à des produits de condensation très-complexes, tandis que les gaz, relativement permanents, et qui sont combustibles, sont dirigés sous les grilles des foyers qui chauffent les cornues et servent, par conséquent, à alimenter la combustion.

Dans l'eau ammoniacale et le goudron condensés, M. Vincent a constaté, non-seulement la présence du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, mais encore de l'esprit de bois (ou alcool méthylique), des sels à base de triméthylamine (sorte d'ammoniaque composée); enfin des sels contenant les principaux acides de la série grasse.

La reconnaissance et la séparation de ces produits témoignent de l'habileté et de la sagacité de l'auteur comme chimiste. Chaque jour 90,000 kilogrammes de mélasse four-

(1) Principalement le four Porion.

nissent, à Courrières, 250 hectolitres d'alcool fin, à 90° centésimaux, et 400,000 kilogrammes de vinasses donnant 10,000 kilogrammes de salin de potasse.

Or, le procédé de M. Vincent permet d'extraire journellement, comme produits accessoires autre fois perdus(et aujourd'hui rémunérateurs), 1,600 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque, 100 kilogrammes d'alcool méthylique et 1,800 kilogrammesd'eaux-mères concentrées de sels de triméthylamine. (Nous dirons tout à l'heure le parti que M. Vincent a su tirer de ce dernier produit.) Ajoutons qu'on obtient, en outre, 5,000 kilogrammes de goudron fournissant 360 kilogrammes d'huiles, 200 kilogrammes d'eaux ammoniacales et 1,600 kilogrammes de brai.

Pour emprunter les termes mêmes du Rapport de M. Lamy, ce travail de M. Vincent *est d'une haute importance théorique et pratique.*

Depuis ces premiers travaux, M. Vincent a continué ses recherches avec un zèle infatigable, soit dans le laboratoire de Courrières, soit dans le laboratoire de l'École centrale, et il est arrivé à des résultats très-intéressants sur les sels de triméthylamine et sur leur décomposition par la chaleur.

Disons seulement que le chlorhydrate de triméthylamine, chauffé à 305 degrés, peut fournir de l'ammoniaque ordinaire condensable et du chlorure de méthyle, ou éther méthylchlorhydrique, l'un des produits découverts par MM. Dumas et Péligot dans leurs magistrales recherches sur l'esprit de bois, substance que ces travaux les ont autorisés à considérer comme un alcool nouveau comparable au seul alcool connu jusqu'alors, l'alcool vinique. Depuis, le nombre des alcools s'est accru et l'on peut dire qu'il existe une famille d'alcools.

Or, ce chlorure de méthyle (préparé aujourd'hui industriellement par les procédés de M. Vincent) est un véritable gaz qui n'est liquéfiable, à la pression ordinaire, qu'à la température de 24 degrés au-dessous de zéro. A la température de + 15 degrés, il suffit d'une pression de 4 atmosphères pour le liquéfier.

L'installation d'appareils, effectuée par M. Vincent dans l'usine de M. Brigonnet, à Saint-Denis, donne par jour, sans difficultés, 800 kilogrammes de chlorure de méthyle commercial et sous forme transportable. Ce chlorure, industriellement purifié, est chimiquement pur. Liquéfié par la pression, il peut être utilisé pour la production du froid lorsqu'on le fait repasser de l'état liquide à l'état gazeux. Si l'on active l'évaporation du liquide par une injection d'air sec, la température de la partie restée liquide peut s'abaisser jusqu'à — 55 degrés au-dessous de zéro. On peut ainsi réaliser d'une manière élégante, dans les cours de chimie, la cristallisation presque instantanée du mercure, en décantant le mercure non encore solidifié, comme on le fait pour mettre en évidence la cristallisation du soufre ou du bismuth préalablement fondus. Mais les applications frigorifiques du chlorure de méthyle ne sont pas les plus importantes. Le chlorure de méthyle peut intervenir avec succès pour la production des matières colorantes artificielles dérivées de l'aniline.

Aujourd'hui, à Saint-Denis, à l'usine de M. Brigonnet, accrue et transformée par les installations dues à M. Vincent, on fabrique de l'aniline, pour ainsi dire chimiquement pure, en partant successivement de la benzine purifiée, puis de la nitrobenzine. Celle-ci est convertie, par réduction, en aniline, sur laquelle on fait réagir, sous pression, dans un autoclave, le chlorure de méthyle fabriqué dans l'usine, à l'effet d'obtenir l'aniline méthylée. Ces produits, livrés aux fabricants de couleur, leur fournissent le violet de méthylaniline, le violet Hofmann, etc.; en un mot, des matières premières facilement transformables en produits colorés. Le chlorure de méthyle, préparé par M. Vincent comme il sera dit plus bas, remplace, avec avantage, les autres composés méthyliques employés jusqu'à présent, tels que bromure, iodure et azotate de méthyle. On sait que ce dernier peut devenir une cause de dangers.

Disons de suite que M. Bardy est l'auteur d'un procédé qui réussit bien pour la préparation de la diméthylaniline, point de départ de la production d'une belle matière colorante; à cet effet, l'auteur fait réagir l'aniline sur le chlorure de méthyle naissant.

Or, M. Vincent, dans l'usine de Saint-Denis, substitue à ce procédé la réaction graduée

du chlorure de méthyle sur l'aniline, opérée dans un autoclave, à une pression déterminée, qui ne doit pas dépasser 10 atmosphères.

Le chlorure de méthyle s'écoule d'un récipient métallique, où il a été amené à l'état liquide par la compression; il arrive, peu à peu, au contact de l'aniline, dans l'autoclave, pour produire (à l'aide d'un dosage effectué avec poids et mesure, comme dans un laboratoire de chimie) (1), la diméthylaniline, presque complétement exempte de monométhylaniline, circonstance qui la fait préparer par plusieurs fabricants à la diméthylaniline préparée par l'autre procédé. Le rendement est, d'ailleurs, supérieur dans le mode opératoire de M. Vincent.

Nous ne pouvons entrer ici dans les détails de l'installation de l'usine de Saint-Denis, laquelle fait le plus grand honneur à la sagacité et à l'habileté de M. Vincent (2). La précision des opérations d'un laboratoire de chimie est transportée dans l'usine, en fabriquant sur une échelle singulièrement amplifiée. En effet, l'usine fournit, en ce moment, 5000 kilogrammes de diméthylaniline par mois.

La production industrielle du chlorure de méthyle, par les procédés de M. Vincent, a déjà été l'objet d'un Rapport très-favorable fait au Conseil par M. Schützenberger, le 28 mars 1879.

Après avoir indiqué les applications industrielles que M. Vincent a déjà réalisées pour le chlorure de méthyle, ajoutons quelques mots sur la production industrielle de ce gaz, à Saint-Denis.

Les eaux-mères incristallisables qui ont fourni, à l'usine de Courrière, le sulfate d'ammoniaque (3) en troisième cristallisation, sont traitées par un lait de chaux et décomposées ; on recueille et on condense dans l'eau les gaz alcalins, qui contiennent des méthylamines et qui peuvent être livrés au commerce. Les produits gazeux sont convertis en chlorhydrates, en passant dans l'acide chlorhydrique. Les liquides purifiés de sulfates sont évaporés et, lorsque le thermomètre marque 150 degrés, ils sont mis dans des pipes en fer et expédiés à l'usine de Saint-Denis, pour préparer le chlorure de méthyle et ses dérivés.

Le liquide contenant le chlorhydrate de méthylamine est chauffé, à Saint-Denis, dans des chaudières closes. Lorsqu'on a atteint 260 degrés environ, il se dégage du chlorure de méthyle gazeux et de la triméthylamine libre. En continuant à chauffer jusqu'à 320 degrés, tout est sublimé, et on a un mélange d'ammoniaque, de triméthylamine et de chlorure de méthyle. On dirige les produits dans l'acide chlorhydrique et le gaz de chlorure de méthyle est lavé à l'eau, purifié par une lessive alcaline et recueilli dans un gazomètre sur l'eau. La dissolution de chlorhydrate de triméthylamine et de chlorhydrate d'ammoniaque, évaporée, fournit, par cristallisation, du sel ammoniac, qui est vendu. L'eau-mère rentre dans la fabrication.

Il est très-intéressant de voir, à l'usine, le chlorure de méthyle gazeux, parfaitement purifié, désséché sur le chlorure de calcium, se rendre à la pompe, qui l'aspire et le comprime ensuite, de façon à le liquéfier. Le liquide est, alors, emmagasiné dans des réservoirs à parois métalliques très-résistantes, munis de robinets d'écoulement spéciaux. Ces réservoirs sont tarés (4) sur une bascule et l'introduction du liquide cesse lorsque la masse de ce liquide a atteint 80 kilogrammes.

On se sert de ces récipients pour les réactions dans l'usine, ou on les expédie au dehors aux fabricants de diméthylaniline qui en réclament, à Genève et à Bâle par exemple.

Depuis le Rapport de M. Schutzenberger, M. Vincent a trouvé une application nouvelle

---

(1) Les méthylamines carbonatées commencent à être employées à l'usine de Croix, dans le Pas-de-Calais, pour remplacer le carbonate d'ammoniaque et pour fabriquer le carbonate de potasse par un procédé analogue à celui de la soude à l'ammoniaque.

(2) Ajoutons qu'il ne faudrait pas tout à fait oublier l'intelligent propriétaire de l'usine, M. Brigonnet, qui a prêté son concours à M. Vincent. — Dr Q.

(3) La nouvelle industrie du traitement des vinasses a déjà fourni 2000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.

(4) Le récipient de chlorure de méthyle taré reste, en effet, sur la bascule jusqu'à la fin de la réaction.

du chlorure de méthyle, parfaitement purifié, consistant dans l'extraction des parfums des végétaux. Le chlorure de méthyle dissout, en effet, les huiles essentielles et les abandonne ensuite par l'évaporation, en conservant à leur odeur toute leur suavité. On obtient ainsi, du néroli, les parfums du jasmin, de la rose, à un état bien préférable à celui que fournit la distillation avec la vapeur d'eau; on peut même, par ce procédé, obtenir les parfums qui, trop altérables, ne peuvent être obtenus par distillation et ne sont recueillis que par l'effleurage, c'est-à-dire par dissolution à froid dans la graisse. Tels sont ceux du jasmin et de la violette.

L'emploi de ce procédé, rendu industriel en ce moment, peut, dans beaucoup de cas, augmenter de 25 pour 100 le rendement fourni par les anciens procédés.

Un industriel qui s'occupe de l'extraction des parfums, M. Massignon, fait construire en ce moment une installation capable de traiter, par le chlorure de méthyle, 1000 kilogrammes de fleurs par jour. Cette installation sera prête à Cannes d'ici à deux mois au plus. La pompe de compression employée est la même que celle de la machine frigorifique, capable de fournir 60 kilogrammes de glace à l'heure.

En résumé, M. Vincent a fondé plusieurs industries nouvelles, en utilisant les produits de la distillation des vinasses en vase clos, produits autrefois perdus dans l'atmosphère, et, cela, en améliorant même la qualité des salins obtenus. Il extrait des produits rémunérateurs sous forme des sels ammoniacaux, etc. Quant aux eaux-mères qui accompagnent la cristallisation de sels ammoniacaux, elles deviennent le point de départ d'une industrie nouvelle : la production du chlorure de méthyle en grand. Ce produit intéressant a déjà reçu, entre les mains de l'auteur, trois applications industrielles :

1° La fabrication des produits méthylés pour l'obtention de couleurs dérivées de l'aniline;

2° La production du froid;

3° L'extractions des parfums.

En conséquence, votre Comité estime que M. Vincent (Camille) a satisfait, avec une grande distinction, aux conditions du programme, et il a l'honneur de vous proposer d'accorder à l'auteur le prix de 1000 francs fondé par la Société d'encouragement.

Après cette lecture, M. le Président remet à M. Vincent le titre représentatif du prix qui lui est décerné et le félicite de ses importantes recherches, qui ont créé une industrie nouvelle, et il exprime l'espoir de le voir bientôt prendre place parmi ses juges.

## Prix de 2000 francs pour un procédé qui rende les tissus et les bois ininflammables.

M. Troost lit, au nom des Comités des arts chimiques, des arts économiques et des constructions, un Rapport sur le concours ouvert pour la solution de ce problème; ce Rapport, qui a motivé la décision du Conseil, est résumé ci-après.

« Messieurs, cette question si importante, au point de vue de la sécurité publique dans les théâtres, a préoccupé, depuis de longues années, la Société d'encouragement. Dès 1829, elle a proposé un prix de 1500 francs à ce sujet, ce prix a été remis au concours pendant six années consécutives. En 1838, une ordonnance de police exigea l'emploi exclusif des tissus ininflammables dans les décors de théâtres; mais on constata plus tard que des toiles rendues ininflammables, au moment de leur mise en service, avaient perdu cette propriété après quelques temps d'usage. Cet insuccès avait jeté de la défaveur sur ces sortes de préparations. Cependant, dans ces derniers temps, les incendies de divers théâtres, survenus coup sur coup, ont attiré de nouveau l'attention sur l'utilité de la solution de cette grave question, et la Société a de nouveau proposé un prix de 2000 francs pour la solution de ce problème.

Un seul concurrent a tenté cette solution, c'est M. Abel Martin, rue Fontarabie, 12, à Paris. Il a présenté à la Société des tissus de toute espèce et de toute couleur, rendus

ininflammables par des préparations dont il a fait connaître la composition et qui n'altèrent nullement les couleurs.

La Commission chargée de l'examen de ce procédé a constaté que les tissus ainsi préparés sont devenus ininflammables et qu'il en est de même des parties superficielles des bois ; que ces étoffes conservent leur ininflammabilité après avoir été exposées pendant plusieurs mois, soit dans une étuve à 35 degrés, soit au-dessus d'une herse sur la scène d'un théâtre.

Les préparations de M. Martin ont été employées avec succès par M. Robecchi pour rendre ininflammables divers décors du théâtre des Variétés et du théâtre des Nouveautés ; elle ont aussi servi au théâtre du Châtelet, pour les incendies simulées dans les représentations de la *Vénus noire*, et les applications de ce procédé deviennent de plus en plus nombreuses.

Les mélanges employés par M. Martin ne sont pas, à proprement parler, des mélanges nouveaux. On en retrouve les principaux éléments dans le Mémoire publié, en 1821, par Gay-Lussac. Le Conseil de la Société n'en a pas moins jugé très-dignes d'être encouragés les efforts persévérants faits par M. A. Martin, pour faire entrer dans la pratique industrielle des matières capables de rendre les tissus et les bois ininflammables et, par suite, de les rendre incapables de faire naître et d'entretenir un incendie.

En conséquence, le Conseil de la Société félicite M. Martin (Abel) des résultats qu'il a obtenus, et lui accorde, à titre d'encouragement une somme de 1000 francs.

M. le Président remet à M. Martin le titre représentant cet encouragement avec une médaille commémorative, et le félicite des résultats qu'il a déjà obtenus.

---

## NOUVEAU TRAITEMENT DES PYRITES CUIVREUSES

### Substitution du soufre à la houille comme combustible.

Par M. X. Rocques.

On s'est occupé depuis longtemps de la production de la houille et de la hausse constante du prix de ce combustible.

Cette question présente en effet une grande importance, car l'industrie en fait une consommation croissante. Les chiffres suivants en donneront une idée.

En 1867, la production de la houille, qui était de 171,400,000 tonnes pour l'Europe et les États-Unis, s'est élevée jusqu'à 239,500,000 tonnes en 1871 et à 250,000,000 de tonnes en 1872. En mettant la tonne au prix de 10 francs, on arrive au chiffre de 2 milliards et demi ; la valeur de tous les minerais ne représentant pas plus de 1 milliard 600 millions.

D'un autre côté, l'exploitation de la houille présente sans cesse des difficultés croissantes, parce qu'il faut aller la chercher plus profondément ; la main-d'œuvre et le prix de vente ne peuvent que s'accroître.

En présence de ces faits, on a cherché une meilleure application du combustible dans les foyers, ou de nouveaux procédés permettant de contrebalancer cette prodigieuse consommation.

Les premières tentatives faites pour amener ces résultats sont dues aux efforts de sir *John Holway*, qui a modifié le traitement des pyrites cuivreuses contenant, en outre, 1 à 3 pour 100 d'or ou de nickel.

Le procédé qu'il emploie repose sur ce principe, qu'en insufflant de l'air à haute pression à travers une couche de sulfures métalliques fondus, la température s'élève considérablement, l'oxygène de l'air servant simultanément à la combustion du soufre et à l'oxydation des métaux dont les sulfures ne sont pas volatils. Il repose aussi sur ce fait, que les sulfures métalliques sont oxydés en raison inversement proportionnelle de leur affinité pour le soufre. Par exemple, dans le cas particulier qui nous occupe, le manganèse et le fer sont oxydés en premier lieu, tandis que le nickel, l'argent et l'or, ne le sont qu'en dernier.

On sait également, d'après les travaux de M. Akermann, de l'École des mines de Stockholm, sur le calcul des chaleurs spécifiques, qu'une tonne de pyrites de fer point ou peu cuivreuses, employée comme combustible, peut servir à fondre une tonne et demi à deux tonnes de matière non combustible en insufflant même de l'air froid.

Les essais ont été faits dans un convertisseur *Bessemer*, cet appareil se prêtant plus facilement aux observations de l'analyse spectrale qu'un haut-fourneau. L'inconvénient pratique a résidé dans la difficulté du chargement et du déchargement, et de la presque impossibilité de recueillir les gaz et les matières volatiles.

Il résulte d'une première série d'expériences, que l'analyse spectrale n'a pas permis de déterminer le moment précis où l'on doit arrêter l'affinage, c'est-à-dire le moment où il faut interrompre le courant d'air, et où le cuivre, après l'oyydation complète du fer, commence à s'oxyder à son tour et passe dans la scorie.

La température du gaz a été déterminée, à la sortie du convertisseur aux différentes phases de l'opération, au moyen du pyromètre différentiel de Siémens ; elle était de 50 à 70° centigrades au moment où on élève le convertisseur, et de 700 à 750 degrés à celui où on l'abaisse ; mais elle atteignait, après les quatre premières minutes d'insufflation de l'air, 500 à 600° centigrades. Ces premiers faits étant acquis pour démontrer que la fusion des pyrites et la concentration des sulfures de cuivre peuvent se faire simultanément, sans addition de combustible, on a introduit dans le convertisseur 2 tonnes de pyrites fondues, avec addition de sable comme fondant. Il a suffi alors d'insuffler de l'air pendant cinq minutes pour que la température de la masse s'élevât suffisamment pour permettre d'y ajouter par fractions 4 tonnes de pyrites froides, mélangées, au préalable, de 9 quintaux de sable contenant 16 pour 100 d'eau environ.

Le refroidissement causé par le départ des gaz et la volatilisation de l'eau n'a pas été assez grand pour empêcher la masse de rester fluide, et il a suffi encore de quelques minutes d'insufflation pour permettre de couler la moitié de la charge, régule et scorie.

Le convertisseur ayant été relevé, on a ajouté à nouveau une tonne de pyrites froides, en morceaux, mélangées à 3 quintaux de sable ; on a ouvert de nouveau la soufflerie pendant quelques minutes, puis coulé la matte finale avec la scorie.

L'analyse chimique des produits a, dans cette opération, montré une suroxydation, une partie du cuivre étant passée dans la scorie.

Comme nous le disions plus haut, il est presque impossible, dans le convertisseur Bessemer, de conserver la matte et de la concentrer à l'abri de l'oxydation ; il faut pouvoir écouler la matte avec la scorie au fur et à mesure qu'elles se forment, et après que son excès de calorique a servi à fondre la pyrite crue, mélangée de son fondant.

On peut obtenir ce résultat en employant un haut-fourneau muni d'un creuset profond et d'une tuyère placée au-dessous de celles de la zone de fusion et dans laquelle on insufflerait un courant d'air chaud. La quantité et le mode d'introduction du sable ne sont pas indifférents ; on calcule la première d'après la richesse en fer, de manière à convertir ce dernier en orthosilicate.

Quelques tentatives ont été déjà faites pour substituer au sable les silicates ferrugineux de nickel et de magnésie de la Nouvelle-Calédonie.

Le nickel ne s'oxydant qu'après le fer se trouverait, en effet, avec le cuivre dans la matte.

M. *Arnaud Bénigne* a fait une tentative dans ce sens, en partant de pyrites cuivreuses renfermant 3 à 4 pour 100 de nickel, préalablement fondues dans un fourneau à manche. Il a obtenu, après une fusion de quatre minutes dans le convertisseur Bessemer, et une insufflation d'air à la pression de 1 atmosphère $^1/_2$, une matte renfermant, à la partie supérieure, du silicate de fer, et, à la partie inférieure, une matte présentant l'aspect du laiton et renfermant de 40 à 45 pour 100 de nickel, 6 à 8 pour 100 de cuivre et 29 pour 100 de soufre.

Dans cet essai, on a constaté également que l'on pouvait entraîner l'antimoine dans la scorie, en employant du sulfate de baryte.

M. Arnaud Bénigne a encore confirmé, contrairement ce qui avait été avancé par

M. Holway, que, lorsqu'on opère sur des minerais renfermant 10 pour 100 de plomb ou de zinc, on ne retrouve dans la matte que $^1/_{10}$ de l'argent du minerai.

Il est probable que ces résultats divers tiennent encore à la marche incertaine qu'entraînent toujours les premiers essais.

D'après M. Holway, une pyrite présentant, à la sortie du cubilot, la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Fer | 66 |
| Cuivre | 3.25 |
| Argent | 0.05 |

a donné une matte renfermant :

| | |
|---|---|
| Fer | 15.6 |
| Sulfure de cuivre | 59.7 |
| Argent et or | 0.152 |

la scorie renfermait :

| | |
|---|---|
| Oxyde de fer | 67.5 |
| Cuivre | 0.42 |
| Et aucune trace d'or, ni argent. | |

Après trois coupellations, on a trouvé par tonne de matte :

| | |
|---|---|
| Argent | 1<sup></sup>kgr.500 |
| Or | 36gr.6 |

Les matières sublimées et entraînées par les gaz ont été recueillies dans les éprouvettes servant aux prises d'échantillons des gaz ; l'analyse y a démontré la présence du soufre (la moitié du soufre est entraînée à l'état de vapeur), de l'acide arsénieux, de l'oxyde de zinc, du sulfure de plomb.

Les gaz étaient pris à la gueule du convertisseur par un puissant aspirateur.

Le procédé que nous venons d'indiquer ne donne pas seulement d'excellents résultats au point de vue de l'économie du combustible qu'on réalise, mais encore il permet de traiter avec avantage des minerais pauvres renfermant moins de 2 pour 100 de cuivre.

En effet, voici l'ancien procédé employé à Agordo en Vénétie, à Tharsis, Rio-Tinto et la Zarra, en Espagne, sur le sol même de la mine.

Ce procédé, qui date de près de deux siècles et qui a reçu depuis bien peu de perfectionnements, consiste à exposer les pyrites à l'air libre en tas pendant huit ou neuf mois; le soufre s'oxyde et donne des sulfates de cuivre et de fer.

La masse étant lavée et le cuivre précipité de la solution par le fer métallique, les pertes en cuivre sont considérables, le grillage étant incomplet. De plus, pendant la saison des pluies, une partie des sels de cuivre est dissoute et entraînée. Les métaux précieux, argent et or, sont également perdus (la richesse de ces pyrites en métaux précieux est d'environ 7 fr. d'argent et 0fr.50 d'or).

Par cette méthode, on retire par tonne de pyrites 1 $^1/_2$ à 2 pour 100 de cuivre, soit un bénéfice d'environ 1 fr. 50 à 2 francs par tonne.

M. Holway pense qu'en employant le procédé que nous avons décrit plus haut, on arriverait à 13 ou 14 francs de bénéfices par tonne; l'avantage de son procédé pour les pyrites riches en cuivre est également très-notable. Ainsi, à Swansea, où les minerais riches sont traités par la méthode galloise, laquelle consiste à faire passer par trois fontes successives de concentration les minerais pour avoir une matte renfermant 40 à 50 pour 100 de cuivre, la méthode d'Holway permet d'obtenir le même résultat avec une grande économie de combustible et en une seule fusion. Ajoutons pourtant que les scories, dans ce dernier procédé, renferment le double de cuivre que par l'ancienne méthode.

Cette perte, à laquelle on pourrait remédier, ne peut pas contre-balancer les frais de main-d'œuvre, de combustible, exigés par la méthode Galloise.

Il n'en sera probablement pas de même des procédés Henderson pratiqués en Angleterre, en France et en Allemagne, sur une vaste échelle, l'oxyde de fer produit pouvant être utilisé. Les pyrites brûlées pour la fabrication de l'acide sulfurique renfermant de 2

à 4 pour 100 de cuivre. L'oxyde de fer provenant de la combustion est traité dans un four par le sel marin ou chlorure de sodium, la masse est lessivée à l'eau pour dissoudre le chlorure de cuivre, et ce dernier précipité par le fer métallique; l'or et l'argent sont également entraînés. L'oxyde de fer insoluble est connu en Angleterre sous le nom de *Bleu-Billy* et est assez pur pour servir dans la fabrication des fontes Bessemer.

En 1877, il a été transformé ainsi plus de 428,000 tonnes de résidus de pyrites en fonte de fer.

Il ressort clairement de l'examen de ces différents procédés que, outre l'économie présentée par l'emploi du soufre sur la houille comme combustible, on évitera à l'avenir les dommages considérables que l'acide sulfureux cause à l'agriculture. Ainsi, dans la province de Huelva, qui représente une étendue de un ou deux départements français, il a été grillé, en 1878, près de 700,000 tonnes de pyrites, ce qui correspond à plus de 10,000,000,000 de mètres cubes d'air viciés par 5 pour 100 d'acide sulfureux.

En Espagne, devant un tel état de choses, on a dû diviser les terrains qui avoisinaient ces exploitations en quatre zones : les deux premières doivent être achetées par les concessionnaires des mines, les deux autres doivent recevoir une indemnité égale à 20 pour 100 de l'impôt foncier ; le tout à la charge des industriels.

En Portugal, cette industrie a été interdite.

---

## NOTICE SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DE L'ALBUMINE

Par M. le docteur ALEXANDRE DANILEWSKY.

Les diverses altérations que peut subir la molécule de l'albumine se divisent en deux classes.

La première comprend celles où la molécule, se décomposant totalement, forme diverses autres molécules, tandis que, dans la seconde, ce sont seulement quelques groupes d'atomes de la molécule qui subissent quelques changements, sans cependant être éliminés de la molécule.

Cette dernière série, moins étudiée jusqu'à présent, exige l'emploi de réactifs moins énergiques et une observation minutieuse de ces changements, comme on pourra s'en rendre compte dans le court exposé suivant :

Dans le blanc d'œuf de poule se trouve une albumine qui est précipitée par beaucoup d'eau ou d'alcool, et qui est caractérisée par sa grande contenance de soufre (2 pour 100), son insolubilité dans l'acide chlorhydrique étendu, eau de chaux, phosphate de soude, etc. En la faisant digérer à chaud avec de la soude caustique de 0.5-2 pour 100, elle abandonne du soufre qui se combine avec le métal alcalin pour former du sulfure métallique. Cette albumine contient du calcium et de l'acide phosphorique qu'on ne peut plus séparer par des acides dilués; elle est indifférente envers le tournesol et ne sature ni les acides, ni les alcalis.

En traitant cette albumine à 15° centigrades pendant vingt à quarante heures avec une grande quantité d'une solution de soude caustique de 0.2-0.25 pour 100, elle se transforme peu à peu en une autre albumine contenant moins de soufre, de calcium et d'acide phosphorique, qui est facilement soluble dans les alcalis et les acides étendus, — excepté l'acide acétique, — moins soluble dans l'eau de chaux et qui possède une réaction acide, Cette substance se forme sans produits secondaires et a servi comme point de départ pour tous les essais dont nous allons parler. Nous la distinguons par la lettre β de la première que nous désignons par la lettre α.

La transformation des albumines en peptones par la pepsine et la pancréatine est un procédé connu depuis longtemps dans son résultat final, sans qu'on connaisse cependant la métamorphose chimique qui lui donne naissance. On sait seulement, d'après M. Meissner, que la transformation d'une albumine dans son peptone ne se fait pas directement; qu'elle a lieu par étapes intermédiaires, lesquelles, cependant, ne sont ni connues, ni

assez caractérisées; on ne connaît pas même ni les différences chimiques des substances intermédiaires entre elles, ni leurs produits finaux dérivés de la même albumine, mais qui sont formés par des ferments différents ou d'autres agents.

D'après les recherches faites, il résulte que, d'une part, les acides seuls ou en commun avec la pepsine, et, d'autre part, les alcalis seuls ou en commun avec la pancréatine attaquent la molécule d'une manière différente, tout en fournissant comme produit final du peptone; mais comme je viens d'indiquer que la molécule est attaquée de différentes manières, suivant l'agent employé, il en résulte que nous trouverons aussi des combinaisons différentes comme produits intermédiaires. Ainsi, la même albumine β donne deux séries de dérivés bien caractérisés se terminant par les peptones, comme on le verra dans le tableau suivant :

**TABLEAU I**

**contenant la courte description des combinaisons qui dérivent en faisant réagir sur l'albumine β.**

*A.* DES ALCALIS OU DE LA PANCRÉATINE. — *B.* DES ACIDES OU DE LA PEPSINE.

| GROUPES | PRODUITS INTERMÉDIAIRES | A. — SÉRIE PANCRÉATINO-ALCALINE |
|---|---|---|
| GROUPE DE L'ALBUMINE | ALBUMINE β | Insoluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, réaction faiblement acide, renfermant du soufre qui forme très-facilement des sulfures métalliques, si l'on fait digérer avec de la soude caustique (1-3 pour 100); contient du calcium et de l'acide phosphorique dans la molécule; sature, à 15 degrés, un peu d'alcali, mais point d'acide (1). |
| GROUPE DES PROTALBES | PROTALBINE<br>PROTALBININE<br>PROTALBORANGE<br>PROTALBROSÉINE | Plus solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud et se précipitant en refroidissant; ne renferment ni du calcium, ni de l'acide phosphorique, décomposent à chaud les carbonates et neutralisent beaucoup d'alcali; le soufre des deux premiers membres seuls de cette série se transforme en sulfure métallique. Ils dévient le plan de polarisation à gauche, mais leur force rotatoire diminue peu à peu. Digérés à dessiccation avec de l'alcool, ils laissent des résidus colorés :<br>Gris ....... Protalbine.<br>Jaune clair. Protalbinine.<br>Orange .... Protalborange.<br>Rose....... Protalbroséine. |
| GROUPE DES PEPTONES | PROTALBOGÈNE<br>PSEUDOPEPTONE<br>PEPTONE<br>SOUS-PEPTONE | Leurs solutions alcooliques ou aqueuses ont une réaction acide; la solubilité augmente; ils décomposent les carbonates, contiennent du soufre qui ne donne plus de sulfures métalliques avec de la soude caustique à 2 pour 100; ils se combinent directement avec l'alcali. Les trois derniers, cependant, se combinent à froid avec les acides; ne renferment ni du calcium, ni de l'acide phosphorique. Le premier membre est précipité par de l'acide azotique concentré; le premier et le second donnent des précipités avec le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique, et les trois premiers donnent des précipités avec $HgCl^2$. |

(1) La saturation des acides et des alcalis pour l'albumine et ses dérivés a été déterminée par quelques matières colorantes azoïques.

(*a*) Tropacoline OOO N° 1 (Oxynaphtylazophényl sulfoconjugué); n'est pas altéré dans sa coloration par des alcalis saturés par des acides organiques (inclus les dérivés acides de l'albumine).

(*b*) Tropacoline OO (Sel de potasse de phénylamidoazobenzol sulfoconjugué). N'est pas altéré par des dérivés acides de l'albumine, mais cependant par la plus petite quantité d'un acide minéral à l'état libre.

| GROUPES | B. — SÉRIE PEPSINO-ACIDE | |
|---|---|---|
| | PRODUITS INTERMÉDIAIRES | |
| GROUPE DE L'ALBUMINE | ALBUMINE β | (*Voir* plus haut.) |
| | SYNTONIDE | Insoluble dans l'eau et l'alcool chaud, facilement soluble dans les alcalis et acides dilués; fournissent beaucoup de sulfure métallique en la faisant digérer avec de la soude caustique à 2 pour 100; ne colore pas le papier tournesol; renferme du calcium et de l'acide phosphorique dans la molécule; sature à 15 degrés l'acide, mais non l'alcali. |
| GROUPE DES SYNTOPROTALBES | SYNTOPROTALBE α<br>SYNTOPROTALBE β<br>SYNTOPROTALBE γ | Insolubles dans l'eau, solubles à l'état hydraté, solubles dans l'alcool chaud et se précipitant en refroidissant. Leur soufre présente les mêmes caractères que celui de l'albumine β et de la syntonide. Les divers membres de cette série se comportent d'une manière différente envers l'acide azotique. Se coagulent à froid avec les acides. |
| GROUPE DES PEPTONES | SYNTOGÈNE<br>PSEUDOPEPTONE<br>PEPTONE<br>SOUS-PEPTONE | Solubles dans l'eau et l'alcool froid. Le premier est un composé à réaction neutre, les autres sont acides et décomposent les carbonates. Leur soufre est du même caractère que dans la série précédente. Le premier contient du calcium et de l'acide phosphorique, et ne se combine pas directement avec les alcalis, tandis que les trois autres le font. Tous les quatres saturent de l'acide. |

On ne peut reproduire chaque série des dérivés indiqués plus haut que par l'action d'un alcali ou des acides en présence d'un ferment. Les alcalis seuls ne fournissent que le groupe des protalbes, les acides seuls celui des syntoprotalbes, tandis que les ferments ont la propriété de les transformer assez rapidement en peptones correspondants. Le tableau n° 1 nous donne un résumé des étapes successives dans la marche de la réaction. Un membre inférieur de la série ne se forme pas directement au moyen d'un des membres éloignés, il faut passer pour sa formation par toutes les étapes intermédiaires. Comme les points de départ qui, d'un côté, représentent des corps acides, de l'autre côté, des corps basiques, diffèrent, de même les peptones et sous-peptones qui en dérivent diffèrent entre eux par le fait que les uns renferment du soufre qui peut être facilement transformé en sulfure métallique, tandis que les autres n'en renferment pas.

Les peptones et sous-peptones renferment les mêmes groupes d'atomes dans la molécule que l'albumine, car ils présentent toutes les réactions de l'albumine; en outre, leur formation au moyen des dérivés telle que nous l'avons énumérée, comme la reconstitution de l'albumine au moyen des peptones, n'est accompagnée ni d'une séparation, ni d'une admission de groupe d'atomes. C'est vraisemblablement le sous-peptone qui est le dernier dérivé possible renfermant encore dans son noyau tous les groupes principaux de la molécule de l'albumine.

La formation de l'albumine au moyen des peptones peut être exécutée dans chaque série en suivant les opérations indiquées :

1° En mélangeant une combinaison basique avec la combinaison acide;

2° En décomposant une combinaison acide de la substance par des bases minérales polyatomiques;

3° En décomposant une combinaison de la substance avec une base polyatomique par des acides minéraux.

Ces transformations ont déjà lieu en solution aqueuse, plus complétement cependant en présence de corps indifférents déshydratants, par exemple l'alcool. Pour la première réaction indiquée, on préférera les combinaisons de l'acide sulfurique et de la baryte; pour la deuxième, on prendra aussi l'acide sulfurique et le carbonate de baryte, ou l'acide chlorhydrique et le carbonate de calcium; on emploie pour la troisième réaction les mêmes agents en sens inverse. Dans quelques cas, cependant, on préférera les combinaisons du calcium et d'acide phosphorique.

Le tableau suivant nous indique par laquelle de ces trois réactions on réussit à passer des membres inférieurs de la série aux membres supérieurs.

**TABLEAU II**

| A. — SÉRIE PANCRÉATINO-ALCALINE | | B. — SÉRIE PEPSINO-ACIDE | |
|---|---|---|---|
| PHASES DE TRANSFORMATIONS | QU'EXIGE LA RÉACTION | PHASES DE TRANSFORMATIONS | QU'EXIGE LA RÉACTION |
| (1) *Sous-peptone* ... Peptone. | 1 | A. *Sous-peptone* ... Peptone. | 1 |
| (2) *Peptone* ... Pseudopeptone. | 1 | B. *Peptone* ... Pseudopeptone. | 1 |
| (3) *Pseudopeptone* ... Protalbogène. | 2 | C. *Pseudopeptone* ... Syntogène... | 3 |
| (4) *Protalbogène* ... Protalbroséine. | 3 | D. *Syntogène* ... Syntoprotalbe γ. | 2 |
| (5) *Protalbroséine* ... Protalborangine. | 3 | E. *Syntoprotalbe γ* ... Syntoprotalbe β. | 2 |
| (6) *Protalborangine* ... Protalbinine. | 3 | F. *Syntoprotalbe β* ... Syntoprotalbe α. | 2 |
| (7) *Protalbinine* ... Protalbine. | 3 | G. *Syntoprotalbe α* ... Syntonide. | 2 |
| (8) *Protalbine* ... Albumine β. | 3 (1) | H. *Syntonide* ... Albumine. | 2 |

(1) La phase *sub.* 8 exige absolument la décomposition de la combinaison du calcium de la protalbine pour l'acide phosphorique.

Beaucoup de faits, qu'il est impossible de citer ici, autorisent les conclusions suivantes :

1° La transformation de l'albumine en peptones des deux séries est produite par une hydratation ayant lieu dans chaque phase à un lieu déterminé de la molécule;

2° La formation régressive de l'albumine au moyen de ses peptones est produite par une déshydratation ayant lieu dans chaque phase à un endroit déterminé.

L'étude du caractère chimique des dérivés ci-dessus permet de tirer les conclusions suivantes :

1° En général, lorsque la molécule perd du calcium et de l'acide phosphorique, les groupes carboxylés apparaissent et donnent aux dérivés ainsi obtenus une réaction acide ;

2° Dans quelques phases, la molécule peut perdre une partie du soufre, sans cependant être détruite et sans changer de propriétés;

3° Cette partie du soufre n'est donc pas essentielle pour l'existence de la molécule;

4° Dans quelques phases, l'albumine prend par hydratation le caractère d'une amine.

A l'aide des tropæolines 00 et 000 n° 1, on peut prouver que :

1° La réaction acide de l'albumine augmente par sa transformation en protalbine et diminue lorsque la réaction a lieu en sens inverse ;

2° La transformation de la protalbine en un des membres inférieurs, jusqu'au protalbogène, ne change pas trop sa capacité de saturation;

3° La formation des peptones inférieurs au moyen des protalbes est accompagnée d'une augmentation de la capacité de saturation acide et en même temps basique;

4° La transformation de l'albumine β dans la syntonide produit un corps basique qui neutralise de l'acide et qui ne perd pas cette propriété en se transformant en syntoprotalbe;

5° Dans la phase *syntogène*, pseudopeptone, la réaction acide se manifeste pour la première fois dans cette série;

6° Dans les dernières phases de cette série, les qualités acides et basiques des dérivés augmentent en même temps.

On peut prouver, au moyen de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine, que :

1° Tous les membres de la série ayant des qualités basiques se combinent en solution d'acide chlorhydrique à une température de 10-15° centigrades, avec le bichlorure de platine pour former des composés contenant beaucoup de chlore et de platine;

2° Tous les membres des deux séries ayant seulement des qualités acides forment dans les mêmes conditions avec le bichlorure de platine des composés presque exempts de chlore et contenant beaucoup de platine.

Les faits énumérés, ainsi que d'autres, permettent bien de faire le tableau suivant, dans lequel on a essayé de marquer celui des groupes d'atomes qui prend part à la réaction dans certaines phases de transformations des corps.

**TABLEAU III**

| SÉRIE PANCRÉATINO-ALCALINE | | | | | | SÉRIE PEPSINO-ACIDE | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PHASES DE TRANSFORMATION | GROUPE DU SOUFRE | GROUPE DU CALCIUM ET $PO^4H^3$ | GROUPE DE L'AMINE | GROUPE DU CARBOXYLE | GROUPE DE CARACTÈRE INTERMÉDIAIRE | PHASES DE TRANSFORMATION | GROUPE DU SOUFRE | GROUPE DU CALCIUM ET $PO^4H^3$ | GROUPE DE L'AMINE | GROUPE DU CARBOXYLE | GROUPE DE CARACTÈRE INTERMÉDIAIRE |
| 1. *Albumine* β *en* Protalbine. | + | + | | + | + | A. *Albumine* β *en* Syntonide. | | | + | | ? |
| 2. *Protalbine en* Protalbinine. | + | | | | + | B. *Syntonide* Syntoprotalbe α | | | | | + |
| 3. *Protalbinine en* Protalborangine. | + | | | | + | C. *Syntoprotalbe* α Syntoprotalbe β | | | | | + |
| 4. *Protalborangine en* Protalbroséine. | | | | | + | D. *Syntoprotalbe* β Syntoprotalbe γ | | | | | + |
| 5. *Protalbroséine en* Protalbogène. | | | | | + | E. *Syntoprotalbe* γ Syntogène. | | | | | + |
| 6. *Protalbogène* Pseudopeptone. | | | + | | | F. *Syntogène* Pseudopeptone | | | + | + | |
| 7. *Pseudopeptone* Peptone. | | | + | + | | G. *Pseudopeptone* Peptone. | | | + | + | |
| 8. *Peptone* Sous-peptone. | | | + | + | | H. *Peptone* Sous-peptone. | | | + | + | |

(1) Le signe + désigne les groupes d'atomes qui prennent part à la réaction.

On sait que les albumines peuvent faire dégager sous forme d'ammoniaque une partie de leur azote sous l'influence des alcalis à chaud. Les groupes aminés, dans le tableau nº III, n'ont rien de commun avec cette réaction, car les peptones, ayant perdu cette partie de leur azote après avoir été chauffés avec de la baryte caustique, renferment encore des groupes aminés.

La transformation de l'albumine en protalbine se fait à 12-16 degrés, sous l'influence de la soude caustique tellement diluée (0.5-1.5 pour 100), qu'il n'y a pas de dégagement d'azote sous forme d'ammoniaque.

Les deux séries de dérivés de l'albumine peuvent être formées au moyen de toutes les autres véritables albumines. La fibrine, la myosine et les albumines végétales donnent des dérivés analogues.

Les formes transitoires entre l'albumine et le souspeptone ne sont pas seulement des produits artificiels, elles se trouvent dans la nature. Aux peptones correspondent les peptones connus de la digestion pepsinique et pancréatinique des albumines.

Les soi-disant *acidalbumines* sont des analogues de la syntonide, c'est-à-dire les premiers produits de transformation des albumines par des acides.

Les *albuminates* sont des mélanges différents d'albumines naturelles non attaquées et de dérivés protalbiques formés sous l'influence d'alcalis ou de ferments. Le même caractère se montre chez les caséines de lait qui ne sont pas des corps simples.

Les dérivés protalbiques se trouvent dans le cerveau, la moelle épinière, le sérum du sang, le lait, le jaune d'œuf.

Les dérivés syntoprotalbiques dans les muscles, les reins, la rate, et surtout dans les globules du sang.

Les organes végétaux contiennent aussi des analogues de dérivés protalbiques et syntoprotalbiques, et les derniers se trouvent en grandes quantités dans toutes les céréales, les légumineuses, les amandes, les noix, les pommes de terre, etc.

---

## Nouvelles recherches sur les albumines du lait.

Par MM. les docteurs Al. Danilewsky et P. Radenhausen.

---

I. — Conduits par les expériences que l'un d'eux avait faites dans l'étude de l'albumine, les auteurs ont soumis à une étude profonde les albumines du lait. Ils confirment l'observation de Danilewsky, que la caséine est un mélange de caséoprotalbe et de caséoalbumine qui diffèrent de leurs analogues obtenus artificiellement du blanc d'œuf par une contenance plus petite en soufre, ce qui s'explique en admettant que la matière première des corps protalbiques du lait n'est que de l'albumine de sérum, qui est moins riche en soufre que l'albumine du blanc d'œuf. Les corps caséoprotalbiques formant $^1/_5$-$^2/_5$ de la caséine sont la cause de sa réaction acide.

La séparation des deux composants peut être effectuée de différentes manières. Pour obtenir des caséoprotalbes pures, on précipite le lait avec de l'acide acétique étendu, on lave bien le précipité, on dissout dans l'ammoniaque dilué, on filtre et on précipite la caséine par des acides. Le précipité, bien lavé, est traité à chaud avec de l'alcool de 45-55 degrés, et la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement des flocons blancs qui sont les substances protalbiques. Le résidu, la caséoalbumine, est traité également avec de l'alcool chaud jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, on le broie finement avec de l'acide chlorhydrique étendu (0.1 pour 100) et on fait digérer à 15 degrés jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Outre les phosphates retenus mécaniquement, l'acide ne dissout que des protalbes dont la solubilité n'a pas été altérée par la chaleur et l'alcool, comme c'est le cas avec la caséoalbumine dont les qualités se rapprochent de celles de l'albumine du sérum. Le tableau suivant donne les propriétés de la caséine et de ses parties constituantes.

| | CASÉINE | PROTALBES | CASÉO-ALBUMINES |
|---|---|---|---|
| 1° Dans les acides dilués | soluble. | très-solubles | lentement solubles. |
| 2° Dans les alcalis dilués | facilement soluble et est saturée. | facilement solubles et sont saturés. | solubles. |
| 3° Laissent dans la combustion | Cendres Ca et $H^3PO^4$ | » | Cendres Ca et $H^3PO^4$. |
| 4° Renferment | » | 1.1 °/₀ de soufre. | 1.25 °/₀ de soufre. |
| 5° En bouillant avec de la soude caustique de 1-S pour 100, le soufre forme | du sulfure métallique. | » | du sulfure métallique. |
| 6° Dans les sels alcalins à réaction alcaline | soluble. | solubles. | peu solubles. |
| 7° Dans l'eau | peu soluble. | peu solubles. | insolubles. |
| 8° Dans l'alcool chaud (40-60 degrés) | en partie soluble | solubles. | insolubles. |
| 9° En bouillant avec de l'eau ou de l'alcool | se coagule et devient insoluble. | ne sont pas coagulés et restent solubles. | se coagulent et deviennent insolubles |
| 10° Envers le tournesol | peu acide. | acide. | très-peu acide. |

II. — Comme partie constituante des globules du lait, les auteurs ont trouvé une albumine qui est enveloppée par la caséine précipitée, lorsqu'on traite le lait par de la présure.

Pour préparer cette albumine, on sépare par filtration les globules du lait après y avoir ajouté de l'ammoniaque, on reprend à l'alcool, puis à l'éther; on la débarrasse des parties minérales qui y sont mélangées au moyen de l'acide chlorhydrique au dixième. Ainsi purifiée, cette albumine se présente sous la forme d'une poudre gris blanchâtre contenant 3.48 pour 100 de cendres (Ca, Fe, $H^3PO^4$), peu soluble dans les alcalis dilués, insoluble dans les acides étendus, dans l'eau, l'esprit-de-vin et les solutions salées. Elle renferme du soufre qui se transforme en sulfure métallique, lorsqu'on la fait digérer avec de la soude caustique de 2-5 pour 100; elle donne la réaction de Millon, ainsi que celle du biuret, mais d'une manière moins caractéristique que la caséoalbumine, de laquelle elle diffère par son indigestibilité totale.

III. — La liqueur qui reste après avoir précipité et filtré la caséine renferme de grandes quantités de phosphate de calcium qui peut être précipité en grande partie par l'ammoniaque. Quand on est forcé de précipiter la caséine par des acides à la place de la présure qui est à préférer, si l'on veut faire des études sur les albumines du petit-lait, on préférera toujours prendre l'acide phosphorique dont un excès dans le petit-lait peut être facilement précipité par l'eau de chaux à côté des phosphates naturels. Le précipité bien lavé abandonne à la soude étendue (0.1 pour 100) une albumine qui peut être précipitée de sa solution par l'acide acétique et l'alcool. Les caractères chimiques de ce corps, que nous appelons orroprotéine, sont les suivants :

1° Elle donne très-facilement les réactions de Millon, du biuret et du ferrocyanure de potassium, réactions caracteristiques pour les albumines;

2° Ses solutions sont précipitées par l'acide acétique; elle est peu soluble dans un excès d'acide;

3° Après son traitement avec l'acide acétique, elle renferme 0.59 pour 100 de cendres qui contiennent du fer;

4° Elle est facilement soluble dans les alcalis caustiques, dans les carbonates alcalins et dans les acides minéraux étendus;

5° Elle renferme 1.02 pour 100 de soufre qui ne forme pas de sulfure métallique par digestion avec de la soude caustique de 2-5 pour 100, qualité qui rappelle la protéine de Mulder et justifie son nom.

Le petit-lait, après l'extraction de l'acide phosphorique et de l'orroprotéine, est acidulé facilement, évaporé à $^1/_3$-$^1/_4$ du volume au bain-marie et laisse déposer un mélange de plusieurs albumines. Pour leur séparation, on ajoute à la liqueur évaporée un volume égal d'alcool, on fait bouillir et on filtre. Le résidu, après avoir été traité par de l'acide chlorhydrique au dixième, présente toutes les qualités de l'albumine que nous venons de décrire pour les globules du lait. Il est insoluble dans les alcalis et les acides dilués, renferme 1.38 pour 100 de soufre qui peut se transformer en sulfure métallique. La présence de cette albumine dans le petit-lait peut être expliquée par le fait qu'elle peut être facilement maintenue en solution, grâce à la présence d'autres albumines, en particulier des protalbes et syntoprotalbes.

La solution alcoolique filtrée laisse déposer par le refroidissement des flocons blancs qui sont des syntoprotalbes (Danilewsky, *loco citato*).

La solution, après évaporation de l'alcool, est précipitée au moyen de l'acétate de plomb, après avoir été acidulée par l'acide acétique; le précipité, bien lavé avec de l'eau chaude, est décomposé par de l'acide sulfurique. La liqueur filtrée et évaporée se présente alors sous la forme d'une pâte brunâtre, acide, hygroscopique, possédant toutes les qualités des peptones; et comme ces peptones renferment du soufre, on peut bien admettre que le petit-lait renferme les deux sortes de peptones, ceux de la série peptinique et ceux de la série pancréatinique.

Les résultats que nous venons d'énumérer permettent les conclusions suivantes :

1° L'albumine de lait est un mélange de stroma-albumine avec de petites quantités d'orroprotéine et de syntoprotalbes;

2° La lactoprotéine de Millon et Commaille est un mélange de syntoprotalbes solubles, de syntogènes et de peptones qui sont seules précipitées par le bichlorure de mercure;

3° Le même mélange avec de petites quantités de peptones représente la galactine de Morin.

Un des plus importants résultats de la recherche est que le lait contient de grandes quantités de corps albuminiques qui, d'après les recherches de Danilewsky, représentent les produits des étapes intermédiaires des albumines à leurs peptones.

La présence des deux séries intermédiaires protalbes et syntoprotalbes dans le lait en si grandes quantités indique la présence de ferments dans les glandes de lait qui, comme la pepsine et la pancréatine, ont dû altérer l'albumine des glandes provenant du sang.

---

# REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

## Sur la détermination de l'acétone dans l'alcool méthylique.

Par M. Kræmer.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1000.)

Les fabriques de couleur deviennent de plus en plus exigeantes dans leurs achats d'alcool méthylique; aussi les méthodes d'analyse ordinaires ne suffisent plus. Par la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle, on est bien renseigné sur la teneur du produit en alcool, mais nullement sur la nature des impuretés. Les méthodes quantitatives usitées dans les usines sont très-grossières. Ainsi, l'alcool méthylique à essayer doit être d'autant plus pur qu'il se colore moins avec la soude caustique. Un autre essai consiste à observer la coloration que produit le mélange de 1 volume d'alcool méthylique et de 2 volumes d'acide sulfurique, procédé qui permet bien de reconnaître la présence des huiles à point d'ébullition élevé, mais ne permet d'apprécier une teneur d'acétone que lorsque la proportion dépasse 10 pour 100; le procédé avec le permanganate de potasse n'a pas plus de valeur.

L'acétone est, de toutes les impuretés de l'esprit de bois, le corps qui a l'influence la plus préjudiciable sur la méthylation de l'aniline. M. Kræmer le dose par un procédé basé sur un travail de M. Lieben, qui a montré que l'alcool méthylique pur ne donne pas d'iodoforme, mais bien l'acétone. Le mode opératoire consiste à verser dans un cylindre jaugé 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique, 1 centimètre cube de l'alcool à essayer, 5 centimètres cubes de la solution d'iode. L'iodoforme qui se sépare est dissous dans 10 centimètres cubes d'éther, une partie aliquote de cet éther est soutirée et évaporée sur un verre de montre.

1 molécule d'acétone $= 58 + 6$ iode $= 127 \times 6 = 1$ iodoforme $= 394$.

L'essai de différents échantillons d'alcool méthylique, tel qu'il est employé dans la fabrication des couleurs, a démontré qu'il ne renfermait pas plus de 1 pour 100 d'acétone.

---

## Sur l'influence qu'exercent les corps se rencontrant dans l'alcool méthylique du commerce sur la méthylation de l'aniline.

Par MM. Kræmer et Grodzky.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1005.)

Ces chimistes chauffent à 180 degrés, dans des tubes scellés, du chlorhydrate d'aniline avec une quantité correspondante d'alcool méthylique ou un mélange de ce dernier et des corps qui l'accompagnent dans le produit industriel comme de l'acétate de méthyle, de l'éther diméthylacétique, de l'acétone, de l'alcool allylique.

Lorsque le contenu des tubes ne donne plus la réaction de l'aniline avec le chlorure de chaux, ils distillent les bases avec addition d'hydrate de baryte, et, dans le résidu de la distillation, ils déterminent la proportion du chlorhydrate de triméthylammonium, qui est de 16 pour 100, la proportion de la méthylaniline formée étant de 84 pour 100. Cette diméthylaniline est toujours accompagnée d'une certaine quantité de monométhylaniline qui fut caractérisée par l'anhydride acétique. Sa densité était de 0.963 et elle distillait de 190 à 192 degrés.

En se servant d'alcools impurs, on obtenait des rendements en méthylaniline d'autant plus faibles que les corps étrangers se trouvaient en plus grande quantité. De ces expériences, sur le résultat numérique desquels nous sommes obligés de renvoyer à l'original, il ressort que l'acétone est le corps qui exerce l'action la plus nuisible dans la méthylation; de plus, elle donne un produit méthylé qui, dans la préparation du violet, a une influence très-préjudiciable sur la nuance obtenue.

En effet, l'acétone méthylée donne par oxydation une masse noire verdâtre, soluble dans l'eau acide.

---

## Nouveau procédé pour obtenir la substitution des radicaux du phénol.

Par MM. Merz et Weith.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1293.)

Ce procédé se résume à chauffer le phénol avec du chlorure de zinc. De cette façon, on a pu préparer la *diphénylamine*. Le sel double de chlorure de zinc et d'aniline est chauffé durant plusieurs heures à 250-260 degrés. Le produit de la réaction est épuisé par une solution d'acide chlorhydrique bouillante. Il reste une huile qu'on débarrasse du phénol en l'agitant avec de la soude et qui distille alors de 297-298 degrés.

$$2C^6H^5OH = C^6H^5OC^6H^5 + H^2O$$

*Aniline.* — On chauffe à 280-300 degrés, durant huit heures, 1 partie de phénol, 2 parties d'un sel double de chlorure de zinc et d'ammoniaque; le produit de la réaction est

dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, l'huile insoluble épuisée par de l'éther, la solution renferme le chlorhydrate d'aniline qui s'est formée d'après l'équation :

$$C^6H^5OH + AzH^3 = C^6H^5AzH^2 + H^2O$$

*Phényl* β-*naphtylamine*. — En chauffant molécules égales d'aniline et de β-naphtol avec un excès de chlorure de zinc à 180-200 degrés, durant six heures, il se dégage de l'eau, et, en faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique, ensuite avec de la soude, et en le soumettant à la distillation, on obtient le phényl β-naphtylamine :

$$C^{16}H^{13}Az = AzHC^6H^5C^{10}H^7$$

Aiguilles groupées en faisceaux, facilement solubles à chaud, difficilement à froid et fusibles à 107°.5-108 degrés.

β-*naphtylamine et* β-*dinaphtylamine*. — On chauffe à 200-210 degrés, au bain d'huile, du β-naphtol avec le double de son poids de chlorure de zinc et d'ammoniaque, en traitant le produit obtenu par de l'acide chlorhydrique dilué, ensuite par de la soude; il reste une assez grande quantité d'une substance grise, insoluble dans ces dissolvants, mais qui se dissout dans la benzine à chaud, d'où elle cristallise en lamelles; c'est la β-dinaphtylamine :

$$C^{20}H^{15}Az = AzH(C^{10}H^7)^2$$

Difficilement soluble dans l'alcool bouillant, ce corps se dissout dans la benzine et l'acide acétique cristallisable; la solution présente une fluorescence bleue. La β-dinaphtylamine fond à 170°.5.

La solution chlorhydrique qui a été obtenue est décomposée par de la soude et épuisée par de l'éther. Par évaporation, il reste un corps cristallin, se dissolvant dans l'eau bouillante, d'où il se précipite par le refroidissement en lamelles brillantes; c'est la β-naphtylamine $C^{10}H^7AzH^2$, fusible à 112 degrés, dont la solution présente une belle fluorescence bleue.

---

## Sur la transformation de l'α-naphtylamine en α-méthylenaphtaline.

Par M. Hautzsch.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1347.)

L'α-méthylenaphtaline se forme avec un rendement presque théorique en chauffant 3 parties de naphtylamine, autant d'alcool méthylique et 4 parties de chlorure de zinc, en tubes scellés, à 180-200 degrés. Le produit de la réaction est traité par de l'acide chlorhydrique dilué et la partie insoluble épuisée par un mélange d'éther et de benzine; enfin, la solution éthéré est agitée avec de la soude. L'α-méthylenaphtaline, ainsi obtenue, forme une huile d'odeur aromatique distillant de 263-265 degrés, et dont la solution possède une belle fluorescence bleue.

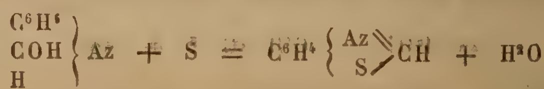
---

## Sur l'amidophénylmercaptan.

Par M. Hofmann.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1223.)

En chauffant de la formanilide avec la moitié de son poids de soufre, il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il distille de l'aniline avec trace de bases méthyléniques, il reste dans la cornue une résine noire; il n'y a donc qu'une faible proportion de la formanilide qui s'est transformée d'après l'équation :



$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\COH\\H\end{matrix}\right\}Az + S = C^6H^4\left\{\begin{matrix}Az\\S\end{matrix}\right\rangle CH + H^2O$$

mais la plus grande partie d'après :

L'acétanilide donne de meilleurs résultats : en chauffant de l'acétanilide et du soufre dans la proportion de 5 à 3, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique et il distille une huile formée d'aniline, d'acétanilide, d'acide acétique et de bases éthyléniques. Vers la fin de l'opération, il passe un produit cristallisé formé par un dérivé oxalique de l'amidophénylmercaptan. Ce produit de décomposition de l'acétanilide forme de grandes lamelles fusibles vers 300 degrés et distillant à une température plus élevée, sans décomposition ; il a pour formule :

Chauffé avec de la potasse caustique, au bain d'huile à 200 degrés, il se décompose en amidophénylmercaptan et en acide oxalique ; avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient de l'hydrogène sulfuré, de l'aniline et la base éthylénique.

Le même corps se forme plus facilement en faisant passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique d'amidophénylmercaptan, d'après la réaction :

Le phénylemercaptan, obtenu par fusion avec de la potasse du dérivé oxalique, bout à 234 degrés.

En chauffant l'amidophénylmercaptan avec de l'anhydride phtalique ou mieux avec du chlorure phtalique, on obtient le produit de condensation phtalique correspondant :

cristallisant de l'alcool chaud en prismes, de l'alcool dilué en aiguilles fusibles à 112 degrés.

M. Hofmann décrit encore différents autres produits de condensation de l'amidophénylmercaptan, ceux des acides glycolique, phénylacétique, cinnamique, etc.

---

## Sur un nouveau cymène retiré des huiles légères provenant de la distillation de la colophane.

Par M. Kelb.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1157.)

Les huiles légères qu'on obtient par la distillation de la colophane sont lavées à la soude, en acidulant la solution alcaline, il se précipite une huile brune possédant l'odeur des acides de la série $C^nH^{2n}O^2$, on a pu isoler et caractériser les acides isobutyrique et caprique.

La partie insoluble dans la soude se compose de carbures, et, par la distillation fractionnée, on a pu isoler une huile distillant entre 170-178 degrés et possédant une odeur tout analogue à celle du cymène ordinaire. Cette huile fut agitée à 100 degrés avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide sulfoconjugué saturé par du carbonate de baryum ; l'α-cymènesulfonate de baryte $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O$ forme des lamelles nacrées très-difficilement solubles dans l'eau froide, difficilement dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool.

Par évaporation des eaux-mères d'où a cristallisé le sel précédent, on en obtient un autre facilement soluble dans l'alcool ; le β-cymènesulfonate de baryte forme une poudre blanche cristalline, très-soluble dans l'eau, d'où il cristallise en lamelles.

Les deux sels furent traités isolément par du perchlorure de phosphore et de l'ammoniaque.

L'α-cymènesulfamide cristallise de l'eau en petites lamelles fusibles à 73 degrés.

Le β-cymènesulfamide cristallise en grandes lames nacrées, fusibles à 108 degrés.

Le cymène forme un liquide incolore, très-réfringent, d'odeur agréable, bouillant à 173-175 degrés. Par oxydation avec du permanganate de potasse, on obtient un acide, probablement l'acide isophtalique. M. Kelb croit que ce cymène est le méta-isopropyltoluène, mais il faut de nouvelles recherches pour établir ce fait.

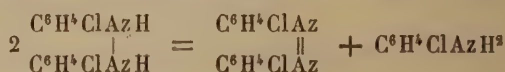
---

## Sur quelques produits de substitution de l'azobenzol.

Par MM. Calm et Heumann.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1180.)

Le *paradichlorhydrazobenzol* se laisse préparer par digestion de la parachlornitrobenzine avec de la poudre de zinc et une solution aqueuse de soude caustique assez étendue. Ce corps fond à 122 degrés; en le faisant bouillir avec des acides étendus, il se forme de la paradichlorazobenzol, fusible à 183 degrés, et cristallisant de l'alcool ou du chloroforme en beaux cristaux jaunes. La solution acide renferme encore de la parachloraniline fusible à 70 degrés. La formation de ces corps est expliquée par la réaction :



$$2\begin{matrix} C^6H^4ClAzH \\ | \\ C^6H^4ClAzH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4ClAz \\ \| \\ C^6H^4ClAz \end{matrix} + C^6H^4ClAzH^2$$

Le paradibromhydrazobenzol, fusible à 130 degrés, se décompose par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, d'une façon analogue, en paradibromazobenzol et en parabromaniline.

Le paradichlorazobenzol, chauffé durant plusieurs heures à 140-150 degrés, avec de l'acide sulfurique fumant, se transforme en acide sulfurique qui se précipite en flocons bruns par addition d'eau. Recristallisé de l'eau bouillante, il forme de fines aiguilles jaunes rougeâtres, solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool; à 120 degrés, il se décompose; les sels sont peu solubles dans l'eau froide.

Le paradichlorazoxybenzol se laisse transformer facilement en dérivé mononitré, fusible à 134 degrés et cristallisant en aiguilles jaunes; en essayant de réduire ce dérivé nitré par du sulfhydrate d'ammonium en solution alcoolique, il se forma, à la place de l'amide, de l'azobenzol.

Le mononitrodichlorazobenzol $C^{12}H^7Cl^2(AzO^2)Az^2$ forme des aiguilles jaunes, assez difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 210 degrés.

---

## Sur le furfurol.

Par M. Émile Fischer.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1334.)

M. Fischer a trouvé que le furfurol, de même que l'aldéhyde benzoïque, est transformé par le cyanure de potassium en un composé isomérique analogue à la benzoïne de la formule :

$$C^4H^3OCO - CH - OHC^4H^3O$$

le même chimiste a obtenu une benzoïne mixte de la formule :

$$C^6H^5C^2H^2O^2, C^4H^3O$$

renfermant simultanément le groupe phénylique et celui du furfurol, et que ce chimiste appelle *furoïne*, pour rappeler ses analogies avec la benzoïne.

Pour préparer la furoïne, on dissout 40 parties de furfurol dans 30 parties d'alcool et

80 parties d'eau, et l'on fait bouillir une demi-heure, après avoir ajouté 4 parties de cyanure de potassium ; par le refroidissement, il se précipite une masse cristalline qu'on purifie par un traitement à l'alcool froid. Pour l'obtenir à l'état cristallisé, il faut la dissoudre dans une petite quantité de toluène, auquel on ajoute son volume d'alcool.

La furoïne cristallise en prismes et fond à 135 degrés ; elle est facilement soluble dans le toluène, plus difficilement dans l'alcool et dans l'éther; elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration vert jaunâtre; chauffée avec de l'anhydride acétique, on obtient l'éther acétique correspondant $C^{10}H^{7}O^{4}(C^{2}H^{3}O)$ fusible à 75 degrés.

La soude dissout la furoïne et la solution prend une coloration rouge foncé très-intense. Au contact de l'air, cette coloration disparaît par oxydation de la furoïne; le produit d'oxydation est un kétone de la formule $C^{4}H^{3}OCO - COC^{4}H^{3}O$, que M. Fischer appelle *furile.*

Le furile s'obtient en dissolvant à chaud 1 partie de furoïne dans 12 parties d'alcool; le produit cristallin qui se dépose est dissous dans la plus petite quantité de soude possible, et, dans la solution, on introduit un rapide courant d'air en refroidissant à 0 degré; le furile formé se dépose sous forme de fines aiguilles jaunes, fusibles à 162 degrés, difficilement solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau, facilement dans le chloroforme.

Le chlore et le brome n'attaquent pas le furile en solution chloroformique, mais en ajoutant ce corps à l'état sec à un grand excès de brome; on obtient un produit d'addition de la formule $C^{10}H^{6}O^{4}Br^{4}$ ; ce composé, chauffé à 189-190 degrés, se décompose en furile dibromé $C^{10}H^{4}Br^{2}O^{2}$, fusible à 183-184 degrés, et cristallisant en lamelles.

La benzfuroïne s'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange de 18 parties de furfurol, 20 parties d'essence d'amandes amères, 60 parties d'alcool et 80 parties d'eau, avec 4 parties de cyanure de potassium. La solution, additionnée d'eau, laisse déposer une masse cristalline jaune de la formule $C^{12}H^{10}O^{3}$, fusible à 137-139 degrés.

---

# ESSAI DES HUILES

M. de Luynes fait, au nom du Comité des arts économiques, un Rapport sur l'*aréomètre thermique* à indications concordantes, pour l'essai des huiles, de M. Pinchon :

« Messieurs,

M. Pinchon, pharmacien et professeur de chimie à la Société industrielle d'Elbeuf, a présenté un aréomètre thermique à indications concordantes, destiné à l'essai des huiles et dont vous avez envoyé l'examen à votre Comité des arts économiques.

L'instrument proposé par M. Pinchon est l'aréomètre à thermomètre intérieur de Balling, dont la construction est déjà connue; mais la graduation spéciale que lui donne M. Pinchon et les indications fournies par le jeu de l'instrument permettent de s'en servir pour reconnaître, dans certains cas, la pureté relative des huiles et, dans tous les cas, pour en opérer le conditionnement.

En effet, à chaque huile correspond un aréomètre particulier, gradué de telle sorte que, pour une même huile, l'indication de l'aréomètre soit toujours la même que celle du thermomètre. Lorsque l'huile est pure, l'accord entre les degrés de l'aréomètre et ceux du thermomètre se maintient malgré les variations de température. Si l'huile est mélangée avec des huiles de nature différente, cet accord n'existe plus, et l'écart est d'autant plus grand que l'huile ajoutée par fraude existe dans le mélange en quantité plus considérable.

La graduation directe de l'instrument est obtenue par M. Pinchon en se servant de types nombreux d'huiles qu'il s'est procurées, depuis de longues années, aux meilleures sources La concordance des résultats obtenus pour une même huile est la preuve qu'elle se

présente dans le commerce avec des qualités assez constantes au point de vue de la densité.

Un aréomètre gradué pour l'huile d'olive donne, avec les huiles d'œillette, de sésame, de colza épuré et d'arachide, des écarts variant de 3 à 13 degrés. L'aréomètre destiné à l'huile d'arachide donne des indications plus complètes, en ce sens que cette huile, en raison de son prix, ne peut être falsifiée que par des huiles de densité supérieure, et l'écart entre les deux indications devient plus grand.

Voici quelques-uns de ces résultats obtenus au moyen des instruments de M. Pinchon, avec différentes huiles du commerce.

Entre les températures de 15 à 18 degrés, l'huile d'olive marquant de 15 à 18 degrés à la tige, les autres huiles marquent :

| | |
|---|---|
| Huile d'œillette | 5 degrés. |
| — de sésame | 13 — |
| — de colza épurée | 20°.5 |
| — d'arachide | 13 degrés. |

A la température de 17°.5, un mélange renfermant $^1/_4$ d'huile de colza et $^3/_4$ d'huile d'olive, marque 19 degrés. Un mélange de $^1/_4$ d'huile d'arachide et de $^3/_4$ d'huile d'olive à 18 degrés marque 17 degrés.

Quelle que soit la nature des mélanges d'huiles différentes, faits de manière à reconstituer approximativement la densité de l'huile d'olive, il n'y a jamais concordance parfaite entre les deux parties de l'instrument, que l'on élève ou que l'on abaisse la température.

Pour l'huile d'olive, on obtient un écart de 1 degré en lui ajoutant :

| | |
|---|---|
| Huile de sésame | 10 à 13 pour 100. |
| — de coton | 6.5 à 7.5 — |
| — d'œillette | 6 à 7 — |

Pour l'huile de colza, le même écart de 1 degré est obtenu par l'addition de :

| | |
|---|---|
| Huile de coton | 6 pour 100. |
| — de lin | 3.5 — |
| — de résine | 2 — |

Or, la fraude se fait toujours dans des proportions suffisantes pour donner un vrai bénéfice, en général de 25 à 50 pour 100, et, dans ce cas, les indications de l'instrument donnent des écarts en rapport avec l'importance de l'addition de l'huile étrangère.

Il y a plus, les huiles commerciales possèdent des densités différentes, comme l'indique le tableau suivant :

| | |
|---|---|
| Huile de suif, résidu de fabrication de bougies, saponification calcaire | 0.903 |
| — de suif, résidu de fabrication de bougies, distillation | 0.897 |
| — de colza | 0.914 |
| — de navette | 0.915 |
| — de pied de bœuf | 0.916 |
| — d'olive, extra, 1er choix, vierge très-figeable | 0.914 à 0.915 |
| — d'olive ordinaire, la plus répandue dans le commerce | 0.916 |
| — d'arachide extraite sur le contenu de graines d'Afrique | 0.917 |
| — d'amandes douces | 0.918 |
| — d'abricots | 0.918 |
| — de faînes | 0.920 |
| — de sésame | 0.921 |
| — de coton, blanche | 0.922 |
| — de pavot œillette | 0.925 |
| — de chènevis | 0.926 |
| — de coton, brune | 0.928 |
| — de lin | 0.932 |
| — de ricin | 0.964 |

Le sens dans lequel se produira l'écart à la tige, pour une huile donnée, permettra donc de reconnaître, immédiatement, si l'huile ajoutée précède où suit l'huile essayée dans l'ordre des densités, et indiquera les huiles que l'analyse aurait surtout à rechercher ultérieurement d'une manière plus spéciale. Ce renseignement, fondé sur les densités, sera d'autant plus complet que l'huile soumise à l'essai sera plus rapprochée par sa nature des huiles dont les densités sont placées aux limites du tableau précédent. M. Pinchon ne propose pas son instrument comme un procédé d'analyse, mais seulement comme un moyen de conditionnement et de comparaison. Il permet, en effet, de se renseigner à première vue sur la nature d'une huile et de reconnaître si une livraison d'huile est faite conformément à l'échantillon qui a été remis.

L'étude de la falsification des huiles est une question si difficile et si délicate, qu'on ne peut recommander aucun procédé d'analyse comme la résolvant complétement. Mais, dans des cas particuliers, l'emploi de certains moyens donne des indications utiles dont l'industrie peut profiter. Ainsi, en ajoutant aux indications données par l'aréomètre thermique, surtout pour l'huile d'olive, celles fournies par le réactif de M. Cailletet, pharmacien à Charleville (1), on peut arriver à se prononcer sur la pureté d'une huile d'olive, avec une certitude presque absolue.

Quelques autres huiles peuvent être essayées d'une façon analogue, en choisissant pour chacune d'elle, un réactif approprié. C'est sous ce rapport que l'instrument de M. Pinchon mérite d'être signalé. Votre Comité des arts économiques vous propose de remercier M. Pinchon de son intéressante communication et d'insérer le présent Rapport au *Bulletin*.

Ces conclusions sont approuvées par le Conseil. »

(*Bulletin de la Société d'encouragement.*)

---

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 16 août.** — M. Mouchez présente à l'Académie le volume des *Annales de l'Observatoire* comprenant les observations de l'année 1877.

— M. Mouchez fait hommage à l'Académie des photographies des grands instruments de l'Observatoire et des reproductions photographiques des portraits des astronomes qui ont dirigé cet établissement.

— Compte-rendu sommaire d'une exploration zoologique faite dans le golfe de Gascogne, à bord du navire de l'État *Le Travailleur*; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur l'établissement des stations hospitalières de l'Afrique équatoriale; par M. de Lesseps. — « La section française de l'Association internationale africaine, dont j'ai été élu président, a désigné les deux chefs qui doivent créer nos premières stations hospitalières et scientifiques, l'une à l'Orient, l'autre à l'Occident de l'Afrique équatoriale.

A l'Orient, le capitaine Bloyet arrivait dans l'Oussagara, le 2 juillet; à l'Occident, M. Savorgnan de Brazza recherche le meilleur point géographique où s'installera la première station sur l'un des affluents du fleuve Ogooué, dépendant de notre colonie du Gabon.

Le programme du roi des Belges, qui consiste à rayonner graduellement et pacifiquement au centre du continent africain, en y créant, à titre définitif, des postes scientifiques et hospitaliers destinés à se relier entre eux, assure une conquête civilisatrice lente, mais sûre.

Il était nécessaire que la France figurât dans cette œuvre éminemment humaine et civi-

---

(1) Ce réactif s'obtient en faisant dissoudre, dans un flacon bouché, 1 centimètre cube de mercure dans 100 grammes d'acide azotique à 36 degrés, à la température ordinaire.

On mélange dans des tubes bouchés et divisés 4 volumes d'huile et 3 volumes du réactif. On agite 6 à 10 secondes et on plonge le tube dans l'eau froide. L'huile d'olive pure est colorée en bleu verdâtre; cette coloration est persistante; elle est altérée ou détruite par la présence d'huiles étrangères.

lisatrice. J'ai la satisfaction de faire connaître à l'Académie la part honorable que la section française aura dans le succès de l'Association internationale fondée et présidée par S. M. le roi des Belges. »

— Sur les embryons accompagnant les cysticerques dans la viande du porc. Note de M. Poincaré. — « Dans la Note que j'ai adressée le 19 juillet (1), et qui est relative à la présence accidentelle, dans la viande de bœuf, d'un parasite non encore décrit par les auteurs français, je faisais remarquer qu'on en trouvait un analogue chez le porc atteint de ladrerie, et j'émettais l'hypothèse qu'il pourrait bien représenter une des phases d'un ténioïde. Depuis, j'ai eu l'occasion d'examiner le tissu musculaire de plusieurs porcs entachés de cysticerques, et les faits observés m'ont paru de nature à confirmer cette hypothèse.

C'est donc à tort que l'on tolère, dans beaucoup de villes, la vente des parties qui paraissent saines, à l'œil nu, chez les porcs dont la ladrerie n'est pas encore généralisée. Ces parties peuvent, en effet, recéler des germes microscopiques qui échappent complétement à l'inspection ordinaire. Il me paraît même urgent de renoncer à la consommation de la viande crue, ou même simplement saignante, qu'elle soit de porc ou de toute autre provenance. »

— M. le Maire de la ville de Blois annonce à l'Académie que l'inauguration de la statue élevée à Denis Papin, dans cette ville, aura lieu le 29 août. Il exprime l'espoir que l'Académie des sciences voudra bien se faire représenter à cette cérémonie par l'un de ses membres.

— Sur quelques formules relatives aux fonctions hypergéométriques de deux variables. Note de M. Appell.

— Sur diverses tentatives de démonstration du théorème de Fermat. Extrait d'une lettre du P. Pepin au Secrétaire perpétuel.

— Observation faite sur un groupe de raies dans le spectre solaire. Note de M. L. Thollon, présentée par M. E. Mouchez.

— Sur la cause des variations des points fixes dans les thermomètres. Note de M. J.-M. Crafts, présentée par M. Friedel.

— Examen spectral du thulium. Note de M. R. Thalén, présentée par M. Cornu. — « Les divers faits spectroscopiques que nous venons de mentionner mettent en évidence, il me semble, l'existence du nouveau métal *thulium*, quoique les chimistes, il faut bien l'avouer, n'aient pas réussi encore à le séparer des deux autres corps, l'ytterbium et l'erbium, avec lesquels il se trouve jusqu'à présent mélangé. »

— Sur les spectres d'absorption des métaux faisant partie des groupes de l'yttria et de la cérite; par M. J.-L. Soret.

— Sur l'erbine. Note de M. P.-T. Clève, présentée par M. Wurtz. — « La vraie erbine, caractérisée par son spectre d'absorption et par sa belle couleur rouge, a enfin, après un travail excessivement long et pénible, pu être obtenu dans un degré de pureté assez grand pour permettre la détermination exacte de son poids moléculaire. Plusieurs fois j'ai obtenu, pour le métal (Ër) le nombre 166. Je crois que ce nombre est exact ou qu'il ne diffère de la vérité que par quelques dixièmes d'unité.

L'oxyde d'erbium est une poudre de la plus belle et pure couleur rose, et il la conserve même après une forte calcination. Il se dissout lentement dans les acides, pourvu qu'ils ne soient très-concentrés. Son poids spécifique est 8.64. Ses sels possèdent aussi une très-belle et intense couleur rouge. »

— Mesure de l'intensité de quelques raies obscures du spectre solaire. Note de M. Gouy, présentée par M. Desains.

— Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. Note de MM. Jacques et Pierre Curie, présentée par M. Desains.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre, p. 1093.

— Nouveaux résultats d'utilisation de la chaleur solaire obtenus à Paris. Note de M. A. Pifre, présentée par M. H. Mangon. — L'auteur, chargé par M. Mouchot de poursuivre l'étude pratique de ses récepteurs solaires, s'est efforcé d'augmenter le rendement de ses appareils et d'en simplifier la construction.

Les appareils qu'il construit aujourd'hui ont un rendement de 80 pour 100. C'est un gain de 30 pour 100 sur les anciens.

— Production de cristaux de sesquichlorure de chrome, de couleur verte persistante. Note de M. A. Mengeot. — Si l'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur du bichromate de potasse en dissolution dans l'eau, on voit peu à peu le liquide se foncer, et, au bout de quelques jours, il a atteint une couleur brun noirâtre; pendant tout ce temps, il se dégage une odeur de chlore très-prononcée, et, si l'on ferme le flacon, on voit parfaitement la teinte verte du gaz.

Si, maintenant, on laisse ce liquide s'évaporer lentement pendant une dizaine de mois, on trouve, en décantant, le fond du vase tapissé de beaux cristaux violet foncé de sesquichlorure de chrome $Cr^2Cl^3$; mais parmi les gros cristaux violets se trouvent de petits *cristaux verts*, d'un sel de chrome très-stable et soluble dans l'eau, ce qui n'avait pas été encore obtenu de cette manière.

— Sur les inconvénients que présente, au point de vue des réactions physiologiques, dans le cas d'empoisonnement par la morphine, la substitution de l'alcool amylique à l'éther dans le procédé de Stas. Note de MM. Bergeron et L. L'Hote. — « La méthode généralement employée pour la recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement est celle de M. Stas. Les organes suspects, préalablement divisés, sont traités par l'alcool en présence de l'acide tartrique à la température de 70 degrés. Les liqueurs, évaporées dans le vide à la température ordinaire, donnent, après une série d'opérations, une solution aqueuse acide, à base d'alcaloïde, qu'on décompose par le bicarbonate de soude. L'alcaloïde mis en liberté est dissous dans l'éther.

Pour définir un alcaloïde, on emploie *le réactif chimique* (acide sulfurique, nitrique, corps oxydant, etc.) et *le réactif physiologique* (grenouille, cobaye, lapin, etc.). On conclut à l'existence d'un alcaloïde connu, lorsqu'il y a un accord complet entre les propriétés chimiques et les effets physiologiques. Nous avons toujours constaté que, lorsqu'un extrait provenant d'organes non altérés donne des résultats négatifs avec les réactifs chimiques spéciaux, l'action sur les animaux est nulle.

Un certain nombre de modifications, basées sur le peu de solubilité de certains alcaloïdes dans l'éther, ont été apportées au procédé de M. Stas. MM. Erdmann et Uslar ont substitué l'alcool amylique à l'éther comme dissolvant; cette modification a été surtout recommandée pour la recherche de la morphine. L'alcool amylique est un alcool de fermentation, bouillant à une température élevée, se séparant difficilement des solutions aqueuses et présentant des effets toxiques. On doit se demander si l'emploi d'un pareil dissolvant dans les recherches de chimie légale ne présente pas de graves inconvénients.

Nous avons donc recherché quel était le degré d'énergie toxique de cet alcool et fait, dans ce but, des expériences que nous allons rapporter.

L'alcool amylique qui nous a servi a été purifié au laboratoire; son point d'ébullition était de 132 degrés. »

Suit une série d'expériences de cet alcool sur des grenouilles, dont nous ne donnerons que le résultat final.

« Il résulte de ces expériences que l'injection sous-cutanée, faite sur des grenouilles avec quelques gouttes, sur des animaux plus élevés tels que cobayes et lapins avec quelques centimètres d'eau agitée avec de l'alcool amylique, a donné lieu, chez ces animaux, à un coma profond, avec résolution des membres, insensibilité de la cornée. Il est vrai qu'au bout de peu de temps l'animal revenait à lui; mais, par le fait de l'expérience, il avait toute l'apparence d'un animal narcotisé.

La quantité d'alcool amylique ainsi injectée est des plus faibles, et l'action produite, ainsi qu'on l'a vu, est presque immédiate et très-énergique.

Si l'on se reporte à la description assez vague donnée par le professeur Selmi (1), de Bologne, des accidents produits par l'injection des alcaloïdes cadavériques appelés *ptomaines*, et si l'on se rappelle que l'alcool amylique est employé pour l'extraction des ptomaines, on peut se demander si l'action toxique de ces alcaloïdes ne serait pas due en partie à l'alcool amylique mélangé souvent d'alcool butylique employé pour les extraire.

Nous venons de voir qu'à très-faibles doses l'alcool amylique produit, chez les animaux, des accidents très-voisins du narcotisme. Or, on ne peut jamais être sûr d'avoir débarrassé l'extrait cadavérique sur lequel on opère de toute trace d'alcool amylique. Il en résulte qu'on ne peut recourir avec confiance à l'expérimentation physiologique dans le cas où, soupçonnant un empoisonnement par la morphine, on a suivi le procédé de Stas modifié, c'est-à-dire l'emploi de l'alcool amylique. »

— Sur l'expérience du grand sympathique cervical. Note de MM. DASTRE et MORAT, présentée par M. Gosselin.

— Signification morphologique des appendices servant à la suspension des chrysalides. Note de M. J. KUNCKEL, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur une nouvelle station de l'âge de la pierre à Hanaoueh, près de Tyr (Syrie). Note de M. LORTET, présentée par M. H. Milne-Edwards. — « Nous avons eu la bonne fortune de trouver en Syrie, au mois de juin dernier, une nouvelle station préhistorique qui présente des particularités remarquables.

Dans les montagnes situées à l'est de Tyr, à deux heures et demie de marche, on arrive au petit village de Hanaoueh, placé sur un mamelon arrondi, non loin du gigantesque sarcophage appelé *tombeau du roi Hiram* (Kabr Hiram).

Cette station humaine paraît dater de la plus haute antiquité. Les silex présentent une forme très-primitive, bien plus archaïque que ceux que nous avons pu trouver dans les grottes du Nahr et Kelb, et une très-longue série de siècles a seule pu donner aux débris de cuisine qui s'y trouvent la dureté du porphyre le plus compacte.

Les fouilles que nous avons exécutées à la base des rochers sculptés ne nous ont rien appris sur leur origine; nous ne pensons pas que ces travaux soient l'œuvre des hommes de l'âge de la pierre, mais nous avons tenu à faire constater que, dans cet espace de terrain très-limité, on peut voir les restes des industries de trois races qui ont successivement habité le pays : 1° les hommes dont nous venons de décrire les instruments et les débris de cuisine; 2° les Proto-Phéniciens, qui ont probablement sculpté les bas-reliefs et les figures archaïques; 3° les Phéniciens des époques historiques, qui ont creusé sur tous les rochers environnants les hypogées, les pressoirs et les moulins à huile si savamment décrits par M. Renan. »

— Sur les étoiles filantes des 9, 10 et 11 août 1880; par M. CHAPELAS. — « L'année dernière, nous signalions pour le 10 août une apparition d'étoiles filantes surpassant en intensité celle de 1848, considérée comme la plus importate du siècle.

Cette année, l'observation nous a donné pour nombre horaire moyen seulement 53.7 étoiles filantes, ce qui fait avec le nombre horaire moyen obtenu en 1879 une différence de 69.3 étoiles filantes, résultat qui semblerait limiter le retour du maximum d'août entre l'année 1848 et l'année 1879, et donnerait pour ce phénomène une période de trente-deux ou trente-trois ans, identiquement comme pour le phénomène du 12 au 13 novembre, dont la période avait été calculée par Olbers.

Cette année, le moment du maximum, au lieu d'être comme presque toujours vers le matin, en vertu de la loi de la variation horaire, s'est réellement produit entre 11 heures et minuit, à raison de 1.4 étoile par minute. Le point de radiation des météores était, comme toujours, vers la Girafe et Persée. »

---

(1) Ces chimistes ne connaissent probablement que par des extraits insuffisants les expériences de M. Selmi. MM. Brouardel et Boutmy, qui les ont répétées et y ont ajouté de nouveaux faits très-probants, ont confirmé ses résultats et il n'est plus permis de les mettre en doute. Voir plus loin la Note de ces chimistes, communiquée au Congrès de Reims.

Dr Q.

— Sur la fermentation alcoolique rapide. Note de M. Joseph Boussingault, présentée par M. Chevreul. — « Dès 1828, M. Chevreul a fait remarquer que, lorsque la fermentation alcoolique du sucre avait commencé, elle se continuait dans un milieu différent du milieu primitif, puisqu'il y avait de l'alcool à la place du sucre déjà decomposé. De là la très-grande lenteur de certaines fermentations, l'alcool formé paralysant les propriétés de la levûre. Aussi, en expulsant par l'action du vide l'alcool, la destruction du sucre est-elle bien plus prompte.

Pour accélérer la disparition du sucre par une fermentation intensive, on a fait une série d'expériences dont le point de départ a été un travail de M. Dumas (1). On savait qu'une fermentation est d'autant plus active qu'elle est provoquée par une plus forte quantité de levûre. M. Dumas a montré qu'au delà d'une certaine limite le ferment ajouté n'exerce plus d'action. De plus, M. Dumas a reconnu, la levûre étant en excès, que la durée d'une fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre. Dans cet ordre d'idées, on entreprit des recherches ayant pour but d'éliminer l'alcool et l'acide carbonique pendant la fermentation; on opéra sur le Rancio, contenant : sucre réducteur, $18^{gr}.9$; alcool en volume, $20^{cc}.0$. Dans un ballon, on introduisit :

| | | |
|---|---|---|
| Vin.................... | 100 | centimètres cubes. |
| Eau.................... | 100 | — |
| Levûre fraîche........ | 15 | grammes. |

Le vase fut établi dans un bain-marie chauffé à 40 degrés et mis en communication avec une machine pneumatique. La fermentation commencée, on raréfia l'air jusqu'à l'ébullition du liquide, la vapeur alcoolique étant condensée dans un récipient plongé dans de la glace. Six heures après, il n'y avait plus de matières sucrées. Dans les conditions ordinaires, cette disparition n'avait eu lieu qu'après quelques jours.

La destruction rapide de la matière sucrée est due en grande partie à l'expulsion de l'alcool et de l'acide carbonique effectuée pendant la fermentation; on ne saurait l'attribuer uniquement à la température, à la forte dose de levûre. C'est ce qui ressort de plusieurs expériences conjuguées, consistant à faire agir simultanément sur des quantités égales de vins sucrés les mêmes doses de levûre, l'une dans un ballon A où l'on faisait le vide, l'autre dans un ballon B fermé par un tube effilé, où la fermentation avait lieu à la pression ordinaire. Les deux ballons, plongeant dans le même bain-marie, avaient la même température.

Dans A, où l'air était très-raréfié, la levûre dans le liquide ne restait plus en contact avec l'alcool, tandis qu'en B elle fonctionnait au sein d'un liquide contenant des quantités croissantes d'alcool, quelquefois assez fortes pour entraver et même pour empêcher son action.

Le résultat obtenu dans les deux expériences ne laisse aucun doute sur l'influence signalée plus haut.

**Séance du 23 août.** — M. le Président annonce à l'Académie que M. de Lesseps a bien voulu accepter la mission de la représenter à la cérémonie de l'inauguration de la statue de Denis Papin, qui doit avoir lieu à Blois le 29 août.

— M. Mouchez présente à l'Académie les publications de l'Observatoire et les observations méridiennes des petites planètes faites à Greenwich et à Paris, pendant le deuxième trimestre de l'année 1880.

— Caractères distinctifs de la pulsation du cœur, suivant qu'on explore le ventricule droit ou le ventricule gauche. Note de M. Marey.

— Exemple remarquable de foudre verticalement ascendante. Note de M. A. Trécul.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse quelle vient de faire dans la personne de M. Dominique-Alexandre Godron, correspondant de la section de botanique, décédé à Nancy.

---

(1) Dumas. *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. III.

— M. Ch. Brame donne lecture d'une Note portant pour titre : *Des cyclides et des encyclides.*

— M. Quet envoie un Mémoire ayant pour titre : *Le Soleil induirait sensiblement la Terre, alors même que son pouvoir magnétique serait simplement égal à celui de notre globe.* Induction de la Lune par la Terre et variation diurne lunaire des boussoles terrestres.

— M. A. Nelter adresse une Note intitulée : *Fait expérimental démontrant que, chez les fourmis, il n'y a ni langage antennal, ni échange d'idées.*

— Sur les variations du coefficient de dilatation du verre. Note de M. J.-M. Crafts, présentée par M. Friedel.

— Sur l'acide tungstoborique. Note de M. D. Klein, présentée par M. Wurtz. — Quand on introduit dans une solution d'un tungstate alcalin, maintenue à l'ébullition, de l'acide borique, il ne se produit pas de dépôt d'acide tungstique; il se forme des borates et un paratungstate.

— Sur les produits de la distillation de la colophane. Note de M. Ad. Renard, présentée par M. Wurtz. — Les produits de la distillation de la colophane, soumis à de nombreuses distillations fractionnées, après avoir été agités avec de la lessive de soude pour les débarrasser de plusieurs acides de la série grasse, fournissent, entre autres hydrocarbures que je me propose d'étudier, un carbure bouillant de 103 à 106 degrés, dont l'étude fait l'objet de cette Note.

Ce carbure, pour lequel je propose le nom d'*heptène*, est incolore, mobile; il possède une odeur particulière, il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il a donné à l'analyse :

| | | | $C^7H^{12}$ exige. |
|---|---|---|---|
| C............ | 87.2 | 87.3 | 87.5 |
| H............ | 12.7 | 12.7 | 12.5 |
| | | | 100.0 |

qui conduisent à la formule $C^7H^{12}$, confirmée par sa densité de vapeur, qui a été trouvée égale à 3.22 (théorie, 3.31).

— Sur le projet d'établissement d'une station hospitalière aux sources de l'Ogöoué, par le Comité français de l'Association africaine. Note de M. Mizon, présentée par M. de Lesseps.

**Séance du 30 août.** — Le *Vitis berlandieri*, nouvelle espèce de vigne américaine. Note de M. J. L. Planchon.

— M. de Lesseps rend compte à l'Académie de la cérémonie de l'inauguration de la statue de Denis Papin, à Blois, et donne lecture du discours qu'il a prononcé au nom de l'Académie.

— Sur la dilatation et la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. Mémoire de M. E.-H. Amagat.

— M. Ch. Brame adresse un Mémoire : *Sur les vapeurs de mercure, d'iode et de soufre, à la température ordinaire.*

— Observation d'une protubérance solaire, le 30 août 1880. Note de M. L. Thollon, présentée par M. Mouchez.

— Sur les amylamines de l'alcool amylique inactif. Note de M. R.-P. Plimpton, présentée par M. Wurtz.

— Les étoiles de mer des régions profondes du golfe du Mexique. Note de M. Ed. Perrier.

— De l'influence des milieux alcalins ou acides sur les céphalopodes. Note de M. E. Yung, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

Ce Mémoire confirme les principaux résultats auxquels était arrivé M. Ch. Richet.

— De l'influence des lumières colorées sur le développement des animaux; par M. E. Yung.

— Sur les nerfs vaso-dilatateurs des parois de la bouche. Note de MM. Dastre et Morat, présentée par M. Gosselin.

— D'un mode particulier d'asphyxie dans l'empoisonnement par la strychnine. Note de M. Ch. Richet (1). — « On peut s'expliquer ce paradoxe physiologique, que la strychnine, à la dose de $0^{gr}.5$, tue bien moins rapidement qu'à la dose de 0.005. A la dose de 0.5, la substance grise de la moelle est si fortement empoisonnée, qu'elle ne peut plus donner de convulsions et que le tétanos musculaire est remplacé par la résolution de tous les muscles. C'est ainsi que le chloral, le chloroforme, l'alcool, font cesser les convulsions tétaniques de la strychnine; ils paralysent la substance grise de la moelle épinière. Quant au curare, il fait cesser aussi les convulsions, mais en agissant sur l'innervation motrice des muscles.

Il s'ensuit de ces faits physiologiques qu'en présence d'un empoisonnement par la strychnine, il faudra faire la respiration artificielle, tant qu'il y aura un tétanos convulsif, très-énergique et très-fréquente (au moins soixante fois par minute), car autrement on n'introduirait pas dans le sang une quantité d'oxygène suffisante pour remplacer celui qui disparaît dans les muscles tétanisés. On pourra aussi introduire dans l'organisme des substances qui, comme le chloroforme, l'alcool et le curare, empêchent le tétanos musculaire de se produire. En effet, c'est ce tétanos musculaire généralisé qui est la cause immédiate de l'asphyxie promptement mortelle. »

— Sur l'intensité de quelques phénomènes d'électricité atmosphérique observés dans le nord du Sahara; par M. L. Amat. — « Les animaux, et, en particulier, les chevaux, présentent à un plus haut degré que l'homme le pouvoir de manifester les phénomènes électriques. Les membres de la Commission scientifique de l'expédition du Mexique ont fait la remarque que, sur les hauts plateaux de l'Amérique du centre, les poils ainsi que les crins des chevaux arabes ou mexicains dégagent des étincelles sous le passage de la brosse ou de l'étrille. Dans le sud de l'Algérie, pendant les chaudes et sèches journées d'été, on voit, sur les chevaux arabes, de longs crins divergeant du centre de la queue, à la manière des filaments d'un balai déviés en éventail. Pour peu que l'on caresse de la main la queue de l'animal, on entend une série de petites crépitations dues au pétillement des étincelles imperceptibles pendant le jour, mais évidentes le soir et à la nuit close.

J'ai constaté que l'électricité dégagée par la queue des chevaux est positive et que les crins déviés se laissent attirer par une canne cirée au vernis de térébenthine. Après une petite pluie, ou pour peu que le sol soit humide, cette tension électrique n'est pas aussi considérable; dans les écuries, elle est moins sensible qu'au grand air. L'homme, en communication directe avec le sol, ne présente pas une accumulation de fluide électrique bien considérable, et le frottement est nécessaire pour le développer; mais ce fluide semble s'accumuler en plus grande quantité sur le cheval, chez lequel la corne des sabots paraît jouer le rôle de corps isolant.

Il résulte de mes observations que, dans les contrées tropicales, les phénomènes de l'électricité de la couche atmosphérique avoisinant le sol sont plus accentués que dans les régions tempérées. »

— Sur la dilatation et la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. Mémoire de M. E. Amagat (2). — « Je résume ici les lois relatives à la dilatation et à la compressibilité, auxquelles m'ont conduit les recherches faisant l'objet du présent Mémoire :

1° Le coefficient de dilatation des gaz (pour des températures non trop supérieures à la température critique) augmente avec la pression, jusqu'à un maximum, à partir duquel il décroît ensuite indéfiniment.

2° Ce maximum a lieu sous la pression pour laquelle le produit $pv$ est minimum, alors que le gaz suit accidentellement la loi de Mariotte.

3° Ce maximum diminue pour des températures de plus en plus élevées et finit par disparaître.

---

(1) Voir son premier Mémoire du 12 juillet, *Moniteur scientifique*, août 1880, p. 838.

(2) Voir son premier Mémoire. *Moniteur scientifique*, juin 1880, p. 674.

4° A une température suffisamment élevée, la compressibilité des fluides est représentée par la formule $p(v - \alpha) = \text{const.}$, $\alpha$ (1) étant le plus petit volume que puisse occuper la masse de fluide; c'est la loi limite. Pour chaque gaz, $\alpha$ a une valeur spéciale.

5° Pour les pressions inférieures à la pression critique, l'écart, d'abord positif pour une température suffisamment basse, devient nul, puis négatif, la température croissant; mais, à partir d'une certaine valeur négative, il diminue indéfiniment sans changer de signe.

6° Pour les pressions comprises entre la pression critique et une limite supérieure, spéciale à chaque gaz, la période pendant laquelle l'écart est positif est précédée, à plus basse température, d'une période où il est négatif, de telle sorte que l'écart change deux fois de signe.

7° A partir de la limite supérieure de pression indiquée dans la loi précédente, l'écart est toujours négatif, quelle que soit la température; il diminue en général quand la température augmente, sauf pour les pressions voisines de la limite, où sa variation est plus compliquée.

Ces écarts (de la loi de Mariotte) sont relatifs, bien entendu, à deux pressions quelconques, choisies arbitrairement dans les limites de pression indiquées par les lois. »

**Séance du 6 septembre.** — M. Chasles présente à l'Académie la brochure qu'il vient de publier, sous le titre d'*Exposé historique concernant le cours de machines dans l'enseignement de l'École polytechnique.*

— Recherches sur les sels basiques et sur l'atakamite; par M. Berthelot.

— Contributions à l'histoire des éthers; par M. Berthelot.

— Planète (217), découverte par M. Coggia à l'Observatoire de Marseille, le 30 août 1880. Note de M. Stéphan.

— Sur la part qui revient à Claude de Jouffroy dans l'histoire des applications de la vapeur. Note de M. de Lesseps. — « La petite-fille du célèbre savant Claude de Jouffroy m'a écrit pour exprimer le regret que, dans le discours prononcé à Blois, au nom de l'Académie, à l'occasion de l'inauguration de la statue de Denis Papin, il n'ait pas été fait mention de son illustre aïeul, qui, à la fin du siècle dernier, avait appliqué la force de la vapeur à la navigation, fait constaté par une Commission de l'Académie des sciences dont Arago avait été le rapporteur.

Je lui ai répondu que, ayant eu seulement à rappeler les inventions antérieures à Papin et celles de Papin lui-même, je n'avais pas dû mentionner le nom de Claude de Jouffroy, né en 1751.

J'ai ajouté que, si j'avais eu à faire l'histoire de la vapeur, il n'eût pas été permis d'oublier qu'en 1783 Claude de Jouffroy avait inventé le *pyroscaphe*, qui remonta pendant seize mois la Saône avec une vitesse de deux lieues à l'heure.

J'ai alors promis à Mlle Marthe de Jouffroy que, respectant le louable sentiment qui avait dicté sa lettre, je serais heureux, dans une des premières séances de l'Académie, de faire connaître son regret et la réponse que j'avais eu l'honneur de lui adresser. Elle s'est montrée très-reconnaissante de mon intention, et j'espère que l'Académie voudra bien accéder à son désir, en permettant que cette Note soit insérée dans les *Comptes-rendus.* »

Mlle Marthe de Jouffroy est la fille du *feu* marquis Achille de Jouffroy, l'auteur d'un nouveau système de chemins de fer dont l'abbé Moigno, un des plus ardents promoteurs, a

(1) $\alpha$ étant rapporté à l'unité de volume, à 0 degré et sous la pression normale, j'ai trouvé les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique.............. | 0.00170 |
| Éthylène...................... | 0.00232 |
| Hydrogène..................... | 0.00078 |

développé les avantages dans un grand Mémoire dont la publication a paru dans notre ancienne *Revue scientifique*, année 1844, janvier, p. 81.

*Détail intime.* — L'abbé Moigno a tenu M[lle] Marthe sur les fonds baptismaux et c'est l'écrivain de ces comptes-rendus qui a conseillé, comme accoucheur, le docteur Colomb, dont les *anciens* doivent se rappeler le brillant concours avec Paul Dubois et Velpeau, lors du rétablissement de la chaire de clinique d'accouchement à la Faculté de médecine.

— Les ennemis du phylloxera gallicole. Note de M. Coste.

— M. G. Ville demande et obtient l'autorisation de retirer du secrétariat un Mémoire déposé en 1876 par son père, *feu Ludovic Ville*, et intitulé : *Recherches minéralogiques sur les puits artésiens de la province d'Alger.*

— Observations des protubérances, des facules et des taches solaires pendant le premier semestre de l'année 1880. Note du Père Tacchini.

— Sur la loi des machines magnéto-électriques. Note de M. J. Joubert.

— Sur les variations des points fixes dans les thermomètres à mercure et sur le moyen d'en tenir compte dans l'évaluation des températures. Note de M. J. Pernet, présentée par M. O.-J. Broch. — « Dans un Mémoire présenté à l'Académie et inséré en partie dans les *Comptes-rendus* des séances du 16 et du 23 août, M. Crafts a communiqué d'intéressants résultats de recherches sur le déplacement du zéro dans les thermomètres à mercure qui ont été exposés à de hautes températures. Il arrive à cette conclusion, que ses expériences réduisent à un rôle nul ou très-petit la part de la pression dans l'élévation permanente du point zéro.

Occupé depuis plusieurs années de l'étude des thermomètres à mercure, autant que mes autres travaux le permettent, je suis arrivé déjà, en 1875, à une conclusion tout à fait analogue. Je ne puis donc que confirmer, en principe, la manière de voir de M. Crafts. Je pourrais même rappeler que j'ai cité dans mon Mémoire (1) précisément la même phrase de Despretz pour expliquer et l'abaissement temporaire des zéros des thermomètres exposés à des températures entre 0 degré et 100 degrés, et l'élévation lente qui se produit pendant les premières années qui suivent leur construction. En 1876, je suis arrivé également à ce résultat, qu'on peut faire varier à volonté le zéro entre certaines limites, en chauffant plus ou moins longtemps les thermomètres à des températures convenables et en les refroidissant lentement jusqu'à une température donnée. Me laissant guider par ces vues théoriques et surtout par la relation qui existe, dans les limites de 0 degré et 100 degrés, entre les dépressions du zéro et les températures auxquelles le thermomètre vient d'être soumis, j'ai réussi à éliminer l'effet de ces variations, si nuisible à la précision de la mesure des températures (2). Ainsi, pour un thermomètre dont le zéro éprouvait une dépression de 0°.8 centigrades, après la détermination du point 100 degrés, j'ai pu restreindre à $^1/_{100}$ de degré, pendant plusieurs heures, les variations du point zéro. Sans les précautions que j'ai prises, les variations auraient été de plusieurs dixièmes de degré, dans les mêmes conditions.

M. Crafts a démontré ce fait très-important, que le coefficient du verre diminue sensiblement quand on porte un thermomètre à la température de l'ébullition du mercure. Heureusement, il n'en est pas de même quand les températures auxquelles le thermomètre est exposé ne dépassent pas la limite de 100 degrés. On peut considérer alors la distance fondamentale comme constante, dans les limites des erreurs d'observation. Si l'on se sert de moyens convenables, on peut restreindre ces erreurs à ± 0°.01 centigrades, et dans cette limite la distance fondamentale ne paraît pas varier dans le courant des années, même si la première détermination a été faite immédiatement après la construction de l'instrument.

Quant à l'effet de la pression sur le déplacement des points fixes des thermomètres, il

(1) *Beitræge zur Thermometrie* (*Repertorium von Carl*, Band XI, p. 267; Munich, 1875).

(2) Voir le Rapport présenté, sur la demande du Comité permanent, au Congrès international des météorologistes (Rome, 1879). *Meteorologische Zeitschrift*, p. 130, 206 et 263 (Wien, 1879).

me semble que les expériences publiées jusqu'à présent par M. Mills et M. Crafts ne sont pas tout à fait concluantes, peut-être seulement parce que les détails de leurs expériences n'ont pas été donnés. Il importe de remarquer que, si l'on prouve qu'une pression temporaire n'exerce aucune influence, il ne s'ensuit pas qu'une pression continue n'en produira pas non plus. Il suffit de se rappeler qu'une règle en métal supportée par ses deux bouts peut revenir à sa position primitive après avoir subi une charge relativement très-considérable, tandis qu'elle peut fléchir d'une façon permanente uniquement sous l'influence de son propre poids dans le courant d'une dizaine d'années. »

— Sur l'acide borodécitungstique et ses sels de sodium. Note de M. D. Klein, présentée par M. Wurtz. — L'acide tungstique se dissout dans une solution de borax maintenue à l'ébullition. En prolongeant l'opération pendant plusieurs heures, employant un excès d'hydrate tungstique et de borax additionné du double de son poids moléculaire d'acide borique cristallisé, et séparant par filtration l'hydrate tungstique non dissous, on obtient une solution qui abandonne par cristallisation l'acide borique et des polyborates de sodium.

— Inoculation de la morve au lapin. Destruction de l'activité virulente morveuse par la dessiccation; transmission de la morve par l'inoculation de la salive. Note de M. Galtier, présentée par M. Bouley.

— Sur l'étiologie des affections charbonneuses. Lettre de M. Pasteur à M. Dumas (suite à une précédente communication, par MM. Pasteur, Chamberland et Roux).

« Arbois, ce 27 août 1880.

Dans la lecture que j'ai faite récemment à l'Académie, en mon nom et au nom de MM. Chamberland et Roux, j'ai fait connaître un ensemble de résultats qui donnent la clef de l'étiologie de l'affection charbonneuse dans les pays où cette maladie est enzootique. Je la résume en quelques mots : Un animal charbonneux est enfoui; le parasite, cause de la maladie, et dont le sang est rempli, se cultive dans la terre qui entoure le cadavre; il s'y réduit à l'état de germes. Ceux-ci seraient inoffensifs s'ils restaient à l'intérieur de la terre, mais les vers de terre les ramènent des profondeurs à la surface. Alors les pluies et les travaux de la culture les répandent sur les plantes où les eaux les entraînent dans les ruisseaux quand les circonstances s'y prêtent. Ensuite, ces germes du mal pénètrent dans le corps des animaux et y développent le parasite infectieux.

Je veux m'efforcer d'entourer ces principes de toutes les preuves qu'ils comportent, afin que les esprits, même les plus prévenus en faveur de la spontanéité des maladies transmissibles, soient obligés de se rendre à l'évidence.

Il y a deux ans, une épizootie charbonneuse se déclara sur les vaches d'un petit village du département du Jura, que la maladie n'avait pas visité depuis un grand nombre d'années. Elle fut provoquée très-probablement par une vache qui venait du haut Jura et qui était charbonneuse à l'insu du boucher qui l'avait amenée.

Dans une prairie de plusieurs hectares, un peu inclinée, on a enfoui, à 2 mètres de profondeur et à des places distinctes, trois des vaches mortes charbonneuses au mois de juin 1878. L'emplacement des fosses est aujourd'hui encore parfaitement reconnaissable à deux signes physiques : une petite crevasse, formée tout autour de la terre qui recouvre les fosses, délimite celle-ci comme par un cercle; en outre, l'herbe a poussé plus dru sur les fosses que dans le reste de la prairie. Notez enfin que depuis deux ans, à intervalles variables de quelques mois, nous avons recueilli, soit de la terre meuble, soit des déjections de vers de terre à la surface des fosses, et que dans tous les cas nous y avons constaté la présence des germes du charbon, tandis qu'à quelques mètres seulement de ces fosses on n'en découvrait pas.

Comment douter que des vaches, en allant paître dans cette prairie, ne puissent y trouver l'occasion d'y devenir charbonneuses? Mais, comme rien ne vaut une preuve directe, nous avons fait établir sur une de ces fosses un très-petit enclos à l'aide d'une barrière à claire-voie et nous y avons placé quatre moutons; dans un autre enclos pareil sur

le même champ et à 3 mètres ou 4 mètres en amont du premier, là où l'on n'avait pas enfoui de vaches charbonneuses en 1878, nous avons installé quatre autres moutons témoins. La double expérience commença le 18 août. Dès le 25 août, un mouton est mort charbonneux, le sang rempli du parasite de l'affection, dans l'enclos sur la fosse. Les moutons témoins se portent très-bien. Quelle saisissante démonstration de la théorie que j'ai rappelée tout à l'heure, et combien est évidente la prophylaxie de l'affection charbonneuse !

Permettez-moi, avant de terminer, de vous faire une autre confidence. Je me suis empressé, également avec le concours de MM. Chamberland et Roux, de vérifier les faits si extraordinaires que M. Toussaint, professeur à l'École vétérinaire de Toulouse, a annoncés récemment à l'Académie. Sur la foi d'expériences nombreuses et qui ne laissent pas place au doute, je puis vous assurer que les interprétations de M. Toussaint sont à reprendre.

Je ne suis pas davantage d'accord avec M. Toussaint sur l'identité qu'il affirme exister entre la septicémie aiguë et le choléra des poules. Ces deux maladies diffèrent du tout au tout. »

— M. Bouley présente, à propos de la Note précédente de M. Pasteur, les observations suivantes :

« Les premiers faits recueillis par M. Toussaint, dans son laboratoire, me paraissant démontrer qu'il avait réussi à vacciner des moutons contre le charbon; j'ai demandé à M. le Ministre de l'agriculture, qui a bien voulu l'accorder, d'autoriser M. Toussaint à faire l'essai de son *vaccin* sur une vingtaine de sujets du troupeau d'Alfort. Sur les vingt animaux soumis à cette épreuve, quatre périrent dans les quatre premiers jours, et leur autopsie démontra qu'ils étaient morts par le charbon. C'était là la preuve que le liquide inoculé n'était pas destitué de bactéridies. M. Toussaint, en présence de ce fait, qu'il apprit à son retour de Cambridge, fit ses réserves à Reims, devant les membres de l'association pour l'avancement des sciences, à l'endroit de l'interprétation que pouvait comporter l'action de son liquide *vaccinal*.

De son côté, M. Pasteur, une fois connu le procédé de M. Toussaint, fit faire des expériences de vérification à l'École normale par ses collaborateurs; il en fit lui-même dans le Jura, et il a eu la délicatesse de s'abstenir de toute critique détaillée pour laisser à M. Toussaint le soin de se contrôler lui-même.

Quoi qu'il en soit de la nature du liquide dont M. Toussaint s'est servi pour pratiquer l'inoculation préventive du charbon, je crois que les faits déjà constatés autorisent à admettre que cette inoculation est réellement préventive ou, autrement dit, qu'elle investit de l'immunité les moutons qui ont résisté à son action. Ainsi M. Toussaint a actuellement à Toulouse dix moutons et un lapin qui sont invulnérables par le charbon. A Alfort, sur les seize moutons survivant à l'inoculation *vaccinale*, deux ont été inoculés par un charbon très actif, sans en rien ressentir. Un lapin, témoin, inoculé sur le même virus, y a succombé. Voilà donc treize sujets qui témoignent actuellement des propriétés préventives de l'inoculation faite d'après le mode conseillé par M. Toussaint. Ces expériences vont être continuées avec les autres moutons *vaccinés*, et la présomption est bien grande qu'elles réussiront comme sur les deux premiers, car ils ont été malades comme eux, à la suite de l'insertion du virus réputé vaccinal.

Si tous ces animaux résistent à l'épreuve de l'inoculation charbonneuse à laquelle ils vont être soumis, la question expérimentale sera définitivement jugée dans le sens affirmé par M. Toussaint, c'est-à-dire de l'immunité sûrement donnée par une inoculation préventive.

Restera la question pratique, celle de l'application de la vaccination aux troupeaux pour les rendre inattaquables par le charbon dans les pays où sévit cette maladie. Pour faire entrer cette vaccination dans la pratique, une condition est indispensable : c'est que l'activité du virus préventif soit maintenue, par son mode de préparation, dans une telle mesure qu'il ne produise toujours que des effets bénins, ou, autrement dit, que la maladie qu'il donne soit supportable pour l'organisme et qu'il puisse la surmonter. C'est là le problème à résoudre, et il sera résolu, j'en suis convaincu, par l'expérimentation. Une

fois la pratique en possession de cette ressource conservatrice, bien des pertes seront épargnées à l'agriculture, qui sera redevable à la science d'un grand service de plus.

**Séance du 13 septembre.** — M. F.-J. Tesar soumet au jugement de l'Académie un Mémoire écrit en latin, sur *la densité de la surface de la Terre et la masse de la Lune, déterminée par des mesures des axes terrestres et du pendule.*

— Mme Cl. Claret, petite-fille de Charles Dallery, écrit à l'Académie pour rappeler que, le 17 mars 1845, une Commission, composée de MM. Arago, Dupin, Poncelet et le général Morin, rapporteur, a reconnu les droits de Ch. Dallery à l'invention de l'hélice appliquée à la navigation à vapeur. Elle demande que ces droits ne soient pas mis en oubli, à l'occasion de l'inauguration de la statue de Sauvage, qui doit avoir lieu à Boulogne. Le brevet de Sauvage est daté du 29 mars 1803.

On voit que Mlle Marthe fait école.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, trois opuscules importants de M. G. Govi, imprimés en italien.

— M. le contre-amiral Brossard de Corbigny, appelé au commandement de notre division navale dans l'océan Pacifique, informe l'Académie, par l'entremise de M. l'amiral Pâris, qu'il se met à sa disposition, pour les études scientifiques qui pourraient être exécutées par les officiers placés sous ses ordres.

— Observations de la comète Faye et de la comète *b* 1880 (Schæberle), faites à l'Observatoire de Paris; par M. G. Bigourdan. Communiquées par M. l'amiral Mouchez.

— Sur le mouvement orbital probable de quelques systèmes binaires du ciel austral. Note de M. L. Cruls, transmise par S. M. don Pedro et présentée par M. Tresca.

— Recherches spectroscopiques sur quelques étoiles non encore étudiées. Note de M. L. Cruls, transmise par S. M. Don Pedro et présentée par M. Tresca.

— Sur quelques phénomènes solaires observés à Nice. Note de M. L. Thollon, présentée par M. Mouchez.

— Sur la loi des machines électromagnétiques. Note de M. J. Joubert.

— Sur l'acide boroduodécitungstique et ses sels de potassium. Note de M. D. Klein, présentée par M. Wurtz.

— Sur les lymphatiques sous-cutanés du python de Seba. Note de M. S. Jourdain, présentée par M. Alphonse Milne-Edwards.

— Dragages profonds exécutés dans le lac de Tibériade (Syrie), en mai 1880. Note de M. Lortet, par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur l'existence, au Soudan, de vignes sauvages, à tige herbacée, à racines vivaces et à fruits comestibles. Extrait d'une lettre de M. Th. Lécard à M. le ministre de l'instruction publique. — « ..... Les immenses et dangereuses solitudes du Soudan, absolument inexplorées jusqu'à ce moment, réservaient de nombreuses surprises, surtout au point de vue des produits du sol; chaque jour je récolte des plantes nouvelles, qu'aucun botaniste ne pouvait soupçonner et dont l'importance sera étudiée. Parmi ces nouveautés, je puis dès aujourd'hui signaler des vignes sauvages, *à fruits délicieux, à tige herbacée et à racines vivaces*; la beauté et l'abondance des fruits, la vigoureuse rusticité de la plante, la facilité de culture par suite de la simple plantation annuelle de ses racines tuberculeuses, font espérer que ces espèces nouvelles sont susceptibles de changer complétement les conditions de la culture de la vigne en France et d'en augmenter la production dans des proportions inconnues.

On pourra les cultiver en France comme on le fait pour les dahlias; peut-être cette découverte est-elle le seul remède à opposer au phylloxera.

Je possède, en grand nombre d'exemplaires, dans mes herbiers, laplante dans tous ses divers développements, et j'ai, en outre, une grande quantité de graines à distribuer à tous les établissements agricoles ouscientifiques de France, d'Algérie et même d'Europe (1). »

— Sur un orage observé à Laigle (Orne), le 6 août 1880. Note de M. J. Rouyer.

(1) M. Durand, mon aide-naturaliste, se rend au premier poste français qu'il pourra atteindre, par les montagnes de Bambouk, pour faire parvenir cette lettre.

# SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

**Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.**

SÉANCE DU 14 JUILLET 1880. — La séance est ouverte à six heures. Présents : MM. Ehrmann, Eug. Dollfus, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Oscar Kœchlin, Jean Meyer, Nœlting, Schæffer, Prud'homme, Stamm, Witz, Zurcher, Jeanmaire ; total : treize membres.

En l'absence de M. Scheurer, M. Schæffer préside la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

MM. Eug. Dollfus et G. Schæffer, chargés par le comité de chimie d'élucider une question de priorité soulevée au sujet de la fixation du tannin par l'émétique, soumettent une série de lettres et documents qui démontrent que M. Thomas Brooks a employé en 1861, et même avant, le procédé de la fixation du tannin par l'émétique, breveté en date du 20 mai 1860 ; qu'à cette époque il avait déjà livré en quantité considérable un genre d'impression qui eut un grand succès, basé sur le susdit procédé ; que, tout en appréciant les travaux de MM. Lloyd et Dale concernant la fixation des couleurs d'aniline au tannin, il est constaté que le brevet délivré à ces chimistes est postérieur à celui de Th. Brooks. Le comité de chimie était par conséquent en droit d'attribuer à ce dernier la priorité du procédé en question.

Le comité approuve les conclusions des rapporteurs et décide que les documents relatifs à cette question seront déposés aux archives.

En outre, copie d'une lettre de M. Brooks, adressée à M. Schæffer et confirmant les faits cités plus haut, sera envoyée à M. Caro.

M. Eug. Dollfus donne lecture du Mémoire de M. Schmid sur le sulfure de cadmium et du rapport de M. Eug. Jacquet auquel il a donné lieu. Le comité vote l'impression au *Bulletin* de ces intéressants travaux.

M. Nœlting présente, de la part de M. Witt, une Note sur quelques dérivés de la β-naphtylamine et du β-naphtol.

En faisant réagir le chlorure de diazobenzol sur la β-naphtylamine, on obtient l'amido-β-naphtil-azophényl :

$$C^6H^5N = N.C^{10}H^6N^42(\beta).$$

C'est un corps insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en magnifiques aiguilles rouges ressemblant à l'alizarine sublimée. Il fond à 97 degrés et distille sans décomposition. Traité par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, il donne l'oxy-β-naphtyl-azophényl :

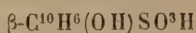
$$C^6H^5N = N.C^{10}H^6OH(\beta)$$

identique avec celui qu'on obtient par l'action du chlorure de diazobenzol sur le β-naphtol. L'un et l'autre se dissolvent dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge cerise. L'oxydérivé chauffé avec l'acide sulfurique se transforme en deux acides sulfoniques isomères ; l'un donne un sel de calcium peu soluble, cristallisant en longues aiguilles rouge cinabre, un sel de baryum insoluble et un sel de sodium rouge. Ce dernier acide est identique avec celui qu'on obtient par l'action de l'acide para-diazo-phénylsulfonique sur le β-naphtol :

$$C^6H^4(SO^3H)N = N.C^{10}H^6(OH)\beta,$$

et qui est connu dans le commerce sous le nom de *tropéoline 000 n° 2* ou *orangé II*. Un acide isomère avec celui-ci se produit par l'action de l'acide méta-diazophénylsulfonique sur le β-naphtol ; son sel de calcium est tout à fait insoluble et son sel de sodium cristallise en aiguilles microscopiques jaune orangé, agglomérées en mamelons. En teinture,

les nuances du colorant dérivé de l'acide para sont plus rouges que celles dérivées de l'acide méta ; elles correspondent à la couleur des sels calcaires. L'acide, au sel de calcium très-soluble, donne des teintes les plus rouges. Le chlorure de diazobenzol donne, avec l'acide β-oxynaphtylsulfonique :



$$\beta\text{-}C^{10}H^{6}(OH)SO^{3}H$$

une réaction plus nette. Le groupe $SO^{3}H$ est éliminé en partie et on obtient le corps non sulfuré :

$$C^{6}H^{5}N = N.C^{10}H^{6}(OH)\beta,$$

identique avec celui décrit plus haut.

C'est pourquoi on n'a pu réussir à préparer industriellement des orangés d'après cette méthode.

L'acide para-diazophénylsulfureux et la β-naphtylamine donnent un colorant :

$$C^{6}H^{4}(SO^{2}H)N = N.C^{10}H^{6}NH^{2}(\beta),$$

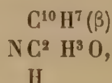
dont le sel sodique cristallise en aiguilles aplaties orangées, facilement solubles dans l'eau et ne se colorant pas par les acides minéraux étendus.

Par cette propriété il se distingue de son isomère dérivé de l'α-naphtylamine, qui est coloré en rouge par les moindres traces d'acide. Tous les deux se dissolvent en violet dans l'acide sulfurique concentré ; la teinte de l'α dérivé est plus bleuâtre.

La β-naphtylamine se diazote plus facilement que son isomère α par l'action de l'acide oxynaphtyldisulfonique :

$$R.C^{10}H^{5}(HO)(SO^{3}H)2,$$

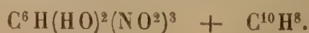
n obtient un colorant cerise, tandis que l'α-naphtylamine, dans ces conditions, donne bordeaux. Chauffé avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, la β-naphtylamine donne un dérivé acétylique :



$$N\begin{matrix} C^{10}H^{7}(\beta) \\ C^{2}H^{3}O, \\ H \end{matrix}$$

cristallisant dans la benzine en belles aiguilles blanches et fusible à 132 degrés.

MM. Nœlting et de Salis ont préparé des combinaisons de l'acide styphnique ou trinitrorésorcine avec divers hydrocarbures ; elles paraissent tout à fait analogues à celles que donne l'acide picrique. On les obtient en mélangeant les solutions à molécules égales d'acide et d'hydrocarbure dans la benzine ou l'acétone, et abandonnant le mélange pendant quelques heures. Le dérivé naphtylique cristallise en belles aiguilles jaune d'or fusible à 159 degrés. L'analyse conduit à la formule :



$$C^{6}H(HO)^{2}(NO^{2})^{3} + C^{10}H^{8}.$$

L'eau et surtout l'ammoniaque le décomposent immédiatement en acide styphnique et naphtaline. Le composé avec l'anthracène est rouge brique.

Le comité remercie M. Nœlting de ses intéressantes communications, qui trouveront place dans les *Bulletins* lorsque leurs auteurs les auront complétées, comme ils le désirent.

Le Comité demande l'adjonction de MM. Eug. Jacquet et O. Witt.

La Société a reçu de la part de son auteur, M. Auerbach, une intéressante brochure : *Histoire de l'anthracène et de ses dérivés*. Des remercîments lui ont été adressés.

La séance est levée à sept heures.

*P. S.* — Nous apprenons à l'instant que la célèbre École industrielle de Mulhouse, dont le laboratoire de chimie est sous la direction du professeur Nœlting, rouvre ses cours dans les premiers jours d'octobre.

# LE QUATRIÈME ÉTAT DE LA MATIÈRE. — UNE RÉFUTATION

Les lecteurs du *Moniteur scientifique* ne seront pas fâchés de connaître l'opinion que l'on professe en Allemagne à l'égard des phénomènes, qui ont fait croire à M. W. Crookes qu'il a découvert un quatrième état de la matière. Nous traduisons dans ce but, en l'abrégeant, un article du docteur J. Puluj, savant distingué de Vienne, publié dans le nº 22 du *Chemiker Zeitung,* et qui est une réfutation des idées de M. Crookes.

Suivant M. Puluj, les belles expériences de W. Hittorf, publiées, en 1869, sous le titre: *La conductibilité électrique des gaz,* n'ont pas suffisamment attiré l'attention des savants, probablement à cause du titre un peu modeste, sous lequel elles ont été présentées au public. Les travaux de Goldstein et quelques recherches intéressantes de Reitlinger et d'Urbanitzky ont eu le même sort. William Crookes, à qui tous ces travaux étaient inconnus, a fait des expériences analogues. Ses résultats ne diffèrent pas essentiellement de ceux de Hittorf. Ses conclusions seules sont nouvelles; car, d'après lui, ces expériences prouveraient l'existence d'un quatrième état de la matière.

La conception est hardie, et plus hardies encore sont les espérances que l'on a fondées sur la *matière radiante.* La cause de ces vastes perspectives est la suivante :

Lorsqu'on fait passer un courant d'induction à travers un tube de verre fermé à la lampe, dans lequel l'air a été raréfié au 0.001 de sa densité, on voit apparaître au pôle négatif une lumière phosphorescente bleue, qui est séparée par un espace obscur de l'aigrette lumineuse qui est au pôle positif. Lorsque la raréfaction augmente, l'aigrette disparaît et la phosphorescence se répand à travers tout le tube; en même temps, il se produit, dans le voisinage immédiat de l'électrode négative, un second espace obscur, qui grandit avec le degré de la raréfaction. En poussant celle-ci plus loin encore, l'espace obscur remplit entièrement l'intérieur du tube, tandis que les parois brillent d'une magnifique phosphorescence verte.

Ces phénomènes de phosphorescence semblent à M. Crookes être dus au gaz restant qui, à cause de sa grande dilution, est passé dans un état ultra gazeux constituant le quatrième état de la matière.

Ces phénomèmes, d'après M. Crookes, seraient différents de ce qu'on observe sous une pression plus forte. Or, des mesures directes ont montré que la phosphorescence ne se produit pas lorsque le gaz est raréfié au millionième. Il suffit d'un trente-millième; et si le degré de dilution atteint un cinquante-millième, un courant même énergique ne peut plus passer.

Le gaz dilué conserve ses principales propriétés chimiques, ce qui ne serait pas si, par suite de la raréfaction, il avait été décomposé en ces atomes primitifs, que l'on suppose être la base de la matière universelle. Ajoutons que s'il s'agissait d'une telle matière, il ne serait pas exact de parler d'un nouvel « état d'agrégation ».

Les propriétés physiques de la matière restante ne changent pas non plus; elles continuent à être conformes à la théorie dynamique des gaz. Aussi constate-t-on qu'avec des gaz plus légers, les phénomènes commencent sous une pression moindre. Ceci est également une preuve que cette matière se trouve simplement à l'état gazeux.

L'hypothèse de M. Dumas sur la nature des corps simples a certainement pour elle une très-grande probabilité. D'après le célèbre chimiste français, nos corps élémentaires sont des combinaisons chimiques d'un ordre plus élevé, dont les composants sont eux-mêmes des agrégats de molécules d'une constitution plus simple. Mais, jusqu'à présent, les courants les plus énergiques, nos températures les plus intenses n'ont pas été capables d'opérer la dissociation de ces corps; comment alors supposer que ce résultat puisse être obtenu par la raréfaction?

Les expériences de M. Puluj ont montré que la « matière radiante » est formée par des particules matérielles électrisées négativement, qui sont arrachées mécaniquement de l'électrode négative par le courant et lancées avec une vitesse énorme. Ces particules forment un très-beau miroir sur la paroi du tube. (Les particules d'aluminium sont les seules qui ne forment pas de dépôt sur le verre, ce qui doit tenir à leur constitution chimique particulière.) La propagation du courant a donc lieu par les particules de l'électrode, qui sont chargées d'électricité statique. C'est là un cas de conductibilité moléculaire de l'électricité analogue à celui que M. Rowland a observé dans ses expériences.

Lorsqu'un anneau métallique, posé horizontalement, est chargé d'électricité statique, positive ou négative, et qu'on lui imprime un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, il dévie une aiguille aimantée suspendue au-dessus de lui, de la même manière que s'il était traversé par un courant.

D'après cette expérience de Rowland, on est fondé d'admettre qu'une sphère infiniment petite chargée d'électricité, telle qu'une particule d'électrode, se comportera de même. Tant que la petite sphère et l'aimant resteront en repos, ils n'agiront pas l'un sur l'autre; une action, au contraire, se produira si la sphère est mise violemment en mouvement.

La particule d'électrode étant électro-négative, elle représente un courant électrique dirigé en sens contraire du premier. Les particules en mouvement, formant ainsi un élément de courant, sont soumises à la loi d'Ampère. En supposant un plan mené par la direction du mouvement de la particule et le pôle nord de l'aimant, et un homme couché sur la particule dans la direction du mouvement, le visage tourné vers le pôle nord, la déviation de la particule aura lieu vers la gauche de l'observateur, perpendiculairement à ce plan. Au moyen de cette loi très-simple, on peut expliquer toutes les actions de l'aimant sur la matière radiante, qui ont été observées par W. Crookes aussi bien que par Plücker, Reitlinger, Urbanitzky, Hittorf.

Conséquemment, la phosphorescence au pôle négatif n'est pas l'effet du magnétisme, mais de la conductibilité moléculaire de l'électricité; en sorte que l'on peut prévoir qu'un courant électrisé de gaz ou de vapeur, traversant un tube, ferait dévier l'aiguille aimantée de la même manière que le courant qui circule dans un fil télégraphique.

La loi de l'indestructibilité de la matière a résolu bien des problèmes qui avaient embarrassé les savants des siècles précédents.

Conformément à cette loi, les projectiles infiniment petits de matière radiante, qui se heurtent contre la paroi du tube de verre, transforment leur force vive en mouvement moléculaire. Celui-ci peut produire des effets caloriques et lumineux considérables. Sur le verre et sur quelques pierres précieuses, il agit d'une façon particulière : il les rend lumineux à une *basse température.*

La matière extrêmement ténue qui remplit l'univers et que l'on appelle éther, pénètre tous les corps. Elle en entoure les molécules comme l'atmosphère entoure le globe terrestre. Dans chaque corps, les molécules possèdent, à l'état normal, une certaine quantité de cet éther. Si la quantité d'éther est plus grande qu'à l'état normal, le corps est, dans le sens de la théorie d'une seule électricité, électrisé positivement ; si cette quantité est moindre, il est chargé d'électricité négative.

Lorsque les molécules de l'électrode, électrisées négativement, viennent dans leur mouvement, se heurter contre le tube de verre, l'équilibre s'établit au moyen de l'excédant électrique du verre, grâce à l'ébranlement de l'enveloppe éthérée des molécules. Les points percutés deviennent des centres, autour desquels se produisent des ondes d'éther que nous percevons sous la forme d'une lumière phosphorescente.

Ainsi donc la phosphorescence observée par M. Crookes est due au rétablissement de l'équilibre électrique et non à l'échauffement du tube, qui est, au contraire, à une température relativement basse, pendant que le phénomène a lieu.

Si le gaz n'est pas très-raréfié, il sera repoussé par le courant des molécules polaires et un espace obscur apparaîtra dans le tube. Un semblable espace obscur s'observe dans la flamme d'un bec de gaz, près de l'orifice. C'est qu'en ce point le jet de gaz repousse l'air qui afflue dans la direction opposée.

Une autre expérience de M. Puluj démontre également l'inexactitude des conclusions de W. Crookes. M. Puluj a constaté que lorsque la raréfaction est considérable, le mouvement de l'électrode a lieu dans la direction de l'aluminium, c'est-à-dire dans la direction contraire de celle qu'indique M. Crookes.

Suivant W. Crookes, la cause de ce mouvement est double : la température plus élevée de l'électrode du côté du métal et l'émission des particules par l'électrode. Or, c'est le contraire qui a lieu. Avec une dilution moindre, l'effet calorifique prédomine et l'électrode se meut dans le même sens que le radiomètre, le côté froid en avant. Lorsque la raréfaction est plus grande, c'est le courant des molécules polaires qui a le dessus; la matière radiante et l'électrode elle-même se meuvent dans le même sens.

Cette remarquable expérience, en outre qu'elle prouve l'inexactitude de l'explication de W. Crookes, est aussi en contradiction avec le principe de la conservation du centre de gravité, que M. Crookes a pris pour point de départ de son raisonnement.

D'après le savant Viennois, les forces qui projettent les particules polaires ne sont pas des forces intérieures mais extérieures. Lorsque l'électrode négative est traversée par un courant électrique, il doit réellement y couler un fluide matériel qui, non-seulement en arrache des particules, mais entraîne l'électrode tout entière.

Ceci vient à l'appui de la théorie unitaire, d'après laquelle un courant électrique n'est autre chose que de l'éther en mouvement.

Les partisans de la théorie dualistique sont sans doute beaucoup plus nombreux que ceux de l'hypothèse unitaire; celle-ci, cependant, n'en est pas moins digne de notre attention, si l'on considère que des savants comme Franklin, Secchi, Edlund comptent parmi ses défenseurs.

---

# VARIÉTÉS

## Méthode perfectionnée de fabrication des sels ammoniacaux.

Par M. G. Rousseau,
Licencié ès-sciences physiques.

(Brevet du 18 août 1880.)

L'introduction d'eaux-vannes froides dans les appareils rend la marche irrégulière et arrête parfois complétement le dégagement de l'ammoniaque dès que l'alimentation devient un peu rapide.

Les systèmes employés jusqu'ici pour réchauffer les liquides à l'aide des eaux d'évacuation sont insuffisants.

Des expériences précises m'ont montré que, pour être efficace, l'échauffement des liquides doit atteindre environ 60 degrés. A cette température, l'affinité entre l'ammoniaque et l'eau est détruite, et il n'y a plus de limite à la rapidité de la descente des charges.

Ce réchauffement peut s'obtenir de plusieurs façons :

1° En faisant passer les urines à travers un bouilleur ou une série de bouilleurs chauffés par les flammes perdues des foyers et dont les dispositions varieront nécessairement avec les dimensions des carneaux et des cheminées traînantes dont on pourra disposer dans l'usine.

2° En refoulant les eaux-vannes, à l'aide d'une pompe, à la partie inférieure d'une cuve en tôle munie d'un serpentin de fer où l'on introduira la vapeur sous pression d'un générateur ou, plus économiquement, la vapeur d'échappement d'une machine. Les urines, échauffées au degré convenable, sortent par un tuyau adapté au couvercle boulonné du réchauffeur et vont gagner la partie supérieure de la colonne, ou, plutôt, le déphlegmateur placé d'ordinaire en tête de l'appareil. Au-dessous de ce réchauffeur, on pourra dis-

poser une seconde cuve plus petite, munie d'un serpentin où circulera l'eau chaude résultant de la condensation de la vapeur dans le grand réchauffeur. Les urines, passant d'abord dans cette petite cuve avant de pénétrer dans la grande, s'y échaufferont déjà par échange de température.

Avec la vapeur d'échappement d'une machine, on pourra, par force de cheval, réchauffer de 160 à 180 litres d'urines à l'heure.

On devra surtout s'appliquer à obtenir une température comprise entre 60 et 70 degrés. Au-dessus de 75 degrés, le liquide trop chaud descend mal dans la colonne; au-dessous de 55 degrés, l'ammoniaque se redissout partiellement dans les eaux-vannes et le dégagement devient intermittent.

En opérant dans les conditions indiquées, on obtient un barbotage soutenu dans les saturateurs; la descente des charges, si pénible jusqu'ici, se fait sans arrêts, avec une régularité parfaite.

Avec une colonne de dimensions données, on peut aisément, en y adaptant un réchauffeur de mon système, faire passer une quantité d'urines double dans le même temps. Pour dépouiller complétement les eaux d'ammoniaque, il suffira de donner un plus grand diamètre aux chaudières disposées sous la colonne, afin de ne pas réduire la durée de l'ébullition. L'économie de combustible est considérable.

En résumé, le principe que j'ai l'intention de breveter est le réchauffement des urines ou eaux-vannes destinées à la fabrication des sels ammoniacaux, à une température supérieure à 50° centigrades, en me réservant l'usage du chauffage direct sur foyers, de l'air chaud et de la vapeur détendue ou sous pression.

---

## Sur le développement des alcalis cadavériques (Ptomaïnes).

Par MM. Brouardel et Boutmy.

Extrait d'une Note lue au Congrès scientifique de Reims. — Session de 1880 à la section des sciences médicales.

Au cours de la décomposition cadavérique, il se forme certaines substances alcalines que l'on a nommées *Ptomaïnes*, et qui peuvent être confondues avec les alcaloïdes végétaux. (Strychine, vératine, nicotine conicine, etc.) (1).

L'étude des ptomaïnes présente donc un grand intérêt au point de vue de la médecine légale. MM. Brouardel et Boutmy viennent de lui faire faire un pas important.

Nous ferons connaître ici le résumé de leur travail.

L'existence des ptomaïnes a été contestée ; c'est à tort, disent les auteurs de la Note, et, pour appuyer leur manière de voir, ils recherchent et démontrent la présence des ptomaïnes : 1° dans les viscères d'individus morts en dehors de tout empoisonnnement ; 2° dans les viscères d'individus morts par empoisonnement.

Sans rapporter ici les nombreuses expériences auxquelles MM. Brouardel et Boutmy se sont livrés, nous nous bornerons à faire connaître les deux faits suivants qui prouvent sûrement qu'il se forme des ptomaïnes :

A. — Les organes d'un individu asphyxié par l'oxyde de carbone sont analysés quelques heures après la mort ; on les trouve exempts de poison. On examine huit jours après les mêmes viscères et l'on constate qu'ils contiennent une base organique solide présentant les caractères généraux des alcaloïdes, et capable de tuer à petite dose les grenouilles et les cobayes. Il est donc certain que la putréfaction donne naissance à des alcaloïdes organiques, même en dehors de tout fait d'empoisonnement.

---

(1) Voir les recherches du professeur Selmi, dans le *Moniteur scientifique*, livraison 437, mai 1878, p. 497, publiées pour la première fois en France.

B. — Dans le second cas, les auteurs découvrent une ptomaïne vénéneuse chez un sujet empoisonné par de l'acide arsénieux, et se trouvent par ce point en parfait accord avec M. le professeur Selmi, de Bologne, qui, en 1873, rencontre la même ptomaïne chez deux individus morts aussi par intoxication arsénieuse. L'on voit que la formation des ptomaïnes peut avoir lieu aussi bien chez l'individu mort sans ingestion de poison que chez celui qui a été intoxiqué, même quand le toxique présente, comme l'acide arsénieux, des propriétés antiseptiques énergiques.

On prévoit dès ce moment l'importance des ptomaïnes dans les cas d'expertises médico-légales et l'intérêt que présente l'étude de leur mode de formation, de leur nature, de leur composition ; et, dans le cas d'une recherche ordonnée par la justice, des moyens à employer pour s'opposer à leur production dans le laps de temps qui s'écoule inévitablement entre l'autopsie et le moment où l'on procède à l'analyse des viscères.

Voici les premiers résultats auxquels sont arrivés MM. Brouardel et Boutmy, en s'engageant dans cette voie :

Les propriétés générales des ptomaïnes sont celles des alcaloïdes organiques et, le plus souvent, leur action toxique ne le cède en rien à celle de nos poisons les plus énergiques.

Il existe plusieurs ptomaïnes distinctes qui présentent une différence complète d'ordre chimique et d'ordre physiologique, et, pour ne parler ici que d'un seul point de cette question, certaines d'entre elles sont des poisons violents, tandis que d'autres ne sont pas toxiques. On peut dire d'une manière générale que les ptomaïnes sont vénéneuses 6 fois sur 10.

Chaque cas de putréfaction ne paraît pas donner naissance à des ptomaïnes distinctes, car les auteurs ont retrouvé le même alcaloïde dans les cadavres d'individus morts dans des conditions absolument différentes. L'expérience a permis, par exemple, de constater l'existence de la même ptomaïne chez deux individus intoxiqués, le premier par l'oxyde de carbone ; le second par l'acide prussique.

Les ptomaïnes sont le plus souvent volatiles ; cependant il peut exister des cas où elles présentent de la fixité. MM. Brouardel et Boutmy ont retrouvé, en effet, une ptomaïne analogue à la vératrine dans un cadavre qui avait séjourné dix-huit mois dans les eaux de la Seine, et ils en ont rencontré une autre dans une oie qui avait supporté l'action de la chaleur nécessaire à la cuisson.

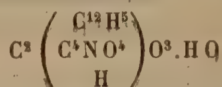
Les ptomaïnes, ou au moins certaines ptomaïnes, sont toxiques pour l'homme. On a, en effet, constaté que 12 personnes qui avaient dîné avec une oie corrompue et renfermant une ptomaïne liquide analogue à la codéine, ont éprouvé tous les symptômes d'un grave empoisonnement ; l'une d'elles a même péri en quelques heures après des nausées et des vomissements nombreux et sans qu'il existât un autre fait que l'absorption de la ptomaïne pour expliquer la mort. On peut donc conclure de là que les ptomaïnes peuvent déterminer la mort de l'homme comme elles le font pour les animaux. Il n'est pas nécessaire d'un temps considérable pour que les ptomaïnes prennent naissance, puisque dans ces derniers exemples l'oie avait été achetée au marché, le matin même du jour où a eu lieu l'empoisonnement et avait subi l'inspection réglementaire. Le fait de l'individu mort par asphyxie, et chez lequel les ptomaïnes apparaissent au bout de huit jours, est également une preuve de la rapidité avec laquelle s'engendrent les ptomaïnes.

D'après les auteurs, l'un des obstacles les plus efficaces à opposer à la formation des ptomaïnes est le refroidissement, et l'on dispose en ce moment à la morgue des chambres à air glacé dans lesquelles les cadavres seront conservés sans altérations nouvelles jusqu'au moment où l'on pourra procéder à l'expertise. Ce sont là les premiers résultats du travail long et difficile que viennent d'entreprendre MM. Brouardel et Boutmy ; les faits s'accumuleront dans leurs mains et permettront sans aucun doute de résoudre les difficultés sérieuses qu'a fait naître pour l'expertise médico-légale la découverte des ptomaïnes. (*Union médicale.*)

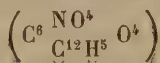
## L'indigo artificiel.

Le professeur Bæyer, à Munich, a pris récemment une addition à son brevet, dont nous avons parlé dans le numéro de septembre dernier, p. 1028.

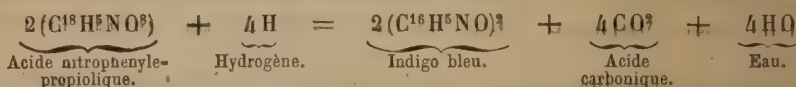
D'après cette addition, l'acide nitrocinnamique :



est transformé en son homologue, l'acide nitrophénylepropiolique :



On traite ce dernier par les agents réducteurs, dans ce cas avec l'acide sulfurique et le sulfate de fer et par addition d'hydrogène, on produit l'indigo bleu, d'après l'équation suivante :




En même temps, Bæyer découvrit un nouveau colorant bleu du groupe de l'indigo. Il l'obtient en humectant l'acide nitrocinnamique avec de l'acide sulfurique et laissant le tout réagir un certain temps.

La découverte de Bæyer ne nous donne donc pas seulement le moyen de préparer l'indigo artificiel, mais elle ouvre une voie nouvelle dans la série inconnue jusqu'ici des corps colorants voisins de l'indigo susceptibles d'applications en teinture.

---

## Borate de manganèse.

### SON EMPLOI DANS LA FABRICATION DU NICKEL ET AUTRES MÉTAUX

Il a été bien reconnu, dans ces dernières années, que le nickel n'était un métal aigre, qu'en raison des gaz étrangers, oxyde de carbone, oxygène, etc., qu'il absorbe en se solidifiant.

On a recherché, dès lors, les corps très-avides d'oxygène sous un petit volume, tels que manganèse, magnésium, phosphore, etc., etc., qui, ajoutés au métal liquide, absorbent cet oxygène et remplissent assez bien le but proposé, malgré leurs prix élevés et la difficulté de leur emploi.

Le produit le mieux approprié par son bas prix et son emploi facile est certainement le *borate de manganèse* ajouté en quantité voulue lors de la fusion. Il est inutile de développer les raisons de son action, qui se déduisent d'elles-mêmes par la composition de ce sel.

Il rendra, dans cette spécialité, le même service que l'acide borique dans les bains de nickelage, où, à la dose de 5 à 6 pour 100 du sel de nickel employé, il empêche le dépôt de nickel de devenir aigre et cassant, ôtant ainsi la plus grande part de sa valeur.

Par les mêmes raisons, l'emploi du *borate de manganèse* s'augmentera encore, dans la fonte du cuivre, qu'il rendra doux, et dans la fabrication du fer et de l'acier. Il ajoutera aux qualités déjà spécifiées plus haut la grande chaleur qu'il développe pendant l'opération et la grande fusibilité des scories.

Le borate de manganèse est aujourd'hui un produit industriel, déjà largement employé comme siccatif des huiles à vernis et peintures, remplaçant avantageusement les sels de plomb, ainsi que dans la fabrication du caoutchouc. Il trouve dans la métallurgie une nouvelle application qui ne tardera pas à se développer encore.

---

## Fabrication des cyanures.

La Compagnie générale des cyanures et produits chimiques, dont l'usine est à Saint-Denis et le siège social, 29, rue de Châteaudun, à Paris, nous prie de faire savoir à nos lecteurs quelle produit en grande quantité le sulfocyanure d'ammonium ordinaire cristallisé et le même sel pur, ainsi que le sulfocyanure de potassium cristallisé.

# PROCÉDÉS. — RECETTES. — BREVETS

## Préparation de la glycérine au moyen de la lessive de savon.

(Brevet allemand, nº 9979, du 30 septembre 1879. Thomas, Fuller et King. Bristol).

Les déchets de la fabrication du savon renferment diverses substances, carbonate de soude, chlorure de sodium, impuretés, qui empêchent d'en retirer la glycérine. Les inventeurs évaporent la lessive, de manière à élever rapidement son point d'ébullition. A ce moment une grande partie des sels se sépare et se dépose au fond de la bassine. On fait alors couler le liquide restant dans une autre chaudière et on le fait bouillir avec une grande quantité d'un acide gras, tel que l'acide stéarique, oléique, etc.

Pour connaître la quantité d'acide gras qu'on doit ajouter, il faut savoir quelle est la proportion de potasse contenue dans la liqueur sous forme d'oxyde ou de carbonate.

Celle-ci étant connue, on emploie neuf fois son poids d'acide gras. L'acide se combine avec les alcalis en dissolution et les isole du liquide, en même temps qu'il éloigne les cristaux de sels, qui se sont formés dans le cours de l'opération.

On enlève la substance savonneuse grasse qui surnage, et on laisse refroidir la liqueur dans la bassine. On filtre, afin de retenir les matières étrangères : gélatine, albumine, etc. La liqueur ainsi obtenue peut ensuite, suivant le besoin, être raffinée, distillée, ou concentrée.

## La paraffine employée comme moyen de protection contre l'humidité, les acides et les alcalis.

Les vases de bois, surtout dans les fabriques de produits chimiques, se détériorent rapidement. On les fait sécher dans l'air chaud et on les badigeonne, à deux ou trois reprises, avec une solution de paraffine dans six fois son poids d'essence de pétrole. Les vases dans lesquels on fait bouillir des liquides à l'aide de la vapeur, reçoivent, en outre, au bout de quelques jours, une couche de vernis à l'huile de lin, ou bien de verre soluble. Quand la couche de verre soluble est devenue sèche, on la lave avec de l'acide chlorhydrique étendu.

La paraffine est encore utile pour les couvercles des vases renfermant de l'acide sulfurique fumant.

Enfin dans les fabriques d'alizarine, un grand nombre d'ouvriers ont les mains enflées et couvertes de plaies suppurentes. On leur épargnera ces souffrances, en leur recommandant de se frotter les mains chaque fois avant de commencer leur travail, c'est-à-dire deux fois par jour, avec de la paraffine dissoute dans l'huile de navette et le pétrole.

E. Schaal.

## Appareil pour produire de hautes températures.

(Brevet allemand, nº 8829, du 19 avril 1879. Hans Wegener, à Weitendorf).

Cet appareil consiste en une chaudière cylindrique, dans laquelle le corps que l'on veut chauffer est exposé à l'action d'un jet de gaz oxhydrique comprimé. La pression est obtenue par l'explosion de petites masses de fulmi-coton, que l'on enflamme dans la chaudière au moyen d'un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique. Le gaz détonant est développé par la décomposition de l'eau au moyen d'une pile électrique. Chaque fois que l'on veut faire partir une portion de fulmi-coton, on ajoute un nouvel élément à la batterie ; de cette manière la pression dans le cylindre et la quantité du mélange gazeux croissent dans la même proportion.

## Purification de l'alcool.

On ajoute à 10000 litres d'alcool brut, 20 à 50 grammes de nitrate d'argent et l'on rectifie. Pour purifier l'alcool fin, il suffit de 0gr.1 à 1 gramme de nitrate d'argent, pour l'affranchir de toute odeur désagréable. — Brevet.

## Préparation du tannin.

M. P. Gondolo, à Paris, propose d'extraire le tannin en ajoutant à l'eau 0gr.6 d'acide sulfurique par kilogramme et neutralisant ensuite l'acide libre dans l'extrait au moyen de l'ammoniaque. Pour décolorer le produit, on le mélange avec du sang ou de l'albumine, puis on chauffe, on filtre et on concentre par évaporation. — Brevet.

## Préparation des acides iodhydrique et bromhydrique.

Par M. G. Bruylants.

Dans une cornue d'un demi-litre, mise en communication avec un réfrigérant ascendant, on introduit 60 grammes de l'huile volatile, que l'on obtient lorsqu'on distille le baume de copahu. On chauffe légèrement cette huile, puis on y dissout, par fraction, 20 grammes d'iode, et on élève la température. Au bout de quelques instants, un dégagement de gaz abondant et régulier se produit ; s'il commence à diminuer, on laisse un peu la cornue se refroidir et l'on ajoute une nouvelle quantité d'iode. La réaction n'étant plus à ce moment aussi énergique qu'après la première addition d'iode, on peut en introduire une quantité plus grande. On chauffe de nouveau, et on continue l'opération jusqu'à ce que l'on ait ajouté 150 grammes d'iode. Dans des expériences qui ont été répétées plusieurs fois, 150 grammes d'iode ont fourni de 145 à 150 grammes d'acide iodhydrique. La plus grande partie de l'huile se solidifie, une petite partie est transformée en cynol.

Pour préparer l'acide bromhydrique, on procède de même ; seulement le brome doit couler dans la cornue lentement et goutte à goutte par un entonnoir, et le gaz formé doit traverser trois pyramides séchantes.

## Appareil pour préparer l'ammoniaque par la carbonisation des os.

Brevet allemand, n° 9989, du 21 novembre 1879. Lorenzen, Friedrichstadt.

Les os ou fragments d'os sont calcinés dans les fourneaux et les pots ordinairement usités, au milieu d'un courant d'air convenablement réglé. La fumée provenant du chauffage du fourneau est attirée dans la cheminée par l'intermédiaire d'un canal débouchant dans celle-ci et venant directement du foyer.

Dès que, sous l'action de la chaleur, des gaz commencent à se dégager des os, on intercepte, au moyen d'une trappe, la communication entre les deux conduits, et les produits de la combustion, aussi bien que ceux de la distillation, sont dirigés sur une couche de chaux vive incandescente, où le goudron et le gaz d'éclairage entraîné sont brûlés.

Les autres gaz se rendent, à travers un canal obliquement ascendant, dans un vase en fer où ils refroidissent. Du carbonate d'ammoniaque se dépose déjà sur les parois de ce vase.

De là, les gaz pénètrent dans une tour, revêtue intérieurement de plomb et remplie de coke. De l'acide sulfurique de 50 à 52° Baumé y coule de bas en haut, allant ainsi à la rencontre des gaz dont le mouvement est dirigé en sens opposé. Arrivé en bas, l'acide est recueilli et reversé par l'orifice supérieur, jusqu'à ce qu'il soit suffisamment saturé d'ammoniaque. Les gaz sont ensuite conduits dans une seconde tour où on leur enlève le reste de leur ammoniaque, que l'on transforme également en sulfate.

Le *Chemiker Zeitung*, auquel nous empruntons ce brevet, fait remarquer avec raison qu'il faudrait se garder de chauffer la chaux vive au rouge clair, car à cette température l'ammoniaque se décompose.

## Dosage de l'anhydride dans l'acide sulfurique fumant,

Par M. Cl. Winkler.

On pèse l'acide dans un petit flacon à parois minces, ayant la forme d'un pycnomètre et fermé par un bouchon usé à l'émeri. Le flacon, bien sec, est pesé une fois pour toutes. Pour que l'on en puisse prendre une épreuve, l'acide à doser doit être à l'état liquide. S'il s'agit d'un vitriol demi-solide ou de l'acide cristallisé, il faut chauffer graduellement au bain de sable jusqu'à 30 degrés environ. Pour l'acide ordinaire du commerce, peu fumant, on introduit dans le flacon 10 centimètres cubes du liquide, on les pèse, puis on les verse dans l'eau en filet mince; on y réunit l'eau avec laquelle on rince le flacon et l'on titre l'acide ainsi étendu avec de la potasse.

Lorsque le mélange acide est riche en anhydride, il faut, avant de peser, l'étendre avec de l'acide sulfurique de 66 degrés, sans quoi, au moment de la mise en contact avec l'eau, une partie en serait projetée et vaporisée. Les autres méthodes de dilution, comme l'absorption graduelle de l'eau en vase clos, etc., se sont montrées peu efficaces.

L'acide sulfurique employé pour diluer doit nécessairement être, au préalable, rigoureusement examiné sous le rapport de sa composition; pour le reste, le dosage s'exécute exactement comme pour l'acide fumant faible.

Lorsqu'on veut doser l'acide sulfureux dans l'acide fumant, il est bon de se servir d'une solution de permanganate de potasse, après avoir dilué l'acide. (*Chem. Ind.* 1880.)

## Entonnoirs pour filtrer.

Le docteur H. Gilbert, à Hambourg, emploie des entonnoirs dont la surface intérieure est rayée dans le sens longitudinal. La filtration avec ces entonnoirs serait beaucoup plus rapide. Pour produire les raies, on recouvre intérieurement l'entonnoir d'une couche de paraffine ou de suif, sur laquelle on trace des lignes avec une aiguille; puis on l'expose à l'action de l'acide fluorhydrique. L'étoffe filtrante doit être exactement appliquée sur la paroi de l'entonnoir. (*Pharm. C.-H.*)

## Conservation du beurre par l'acide métaphosphorique.

On dissout 1 partie environ d'acide métaphosphorique solide dans l'eau, et on mêle intimement cette solution avec 240 parties de beurre. On peut aussi employer l'acide métaphosphorique solide à l'état divisé. Il est bon de faire subir ce traitement au beurre dès qu'il vient d'être préparé,

## Purification de l'acide oléique.

Aux États-Unis, cet acide est souvent employé comme médicament. M. Saunders le purifie en procédant comme il suit : on dissout 60 parties de savon oléique dans une quantité quadruple d'eau bouillante; on ajoute 10 parties d'acide sulfurique et on fait bouillir jusqu'à ce que l'acide oléique soit complétement séparé. On décante alors l'acide, on le lave à l'eau chaude que l'on sépare ensuite, puis on y dissout 4 parties d'oxyde de plomb et 60 à 65 parties d'alcool chaud d'une densité de 0.82; cette addition se fait pendant que la liqueur est encore chaude.

Après avoir laissé reposer pendant vingt-quatre heures, on filtre, on exprime soigneusement le résidu, on ajoute 1 partie d'acide chlorhydrique et on agite vigoureusement. On lave l'acide à plusieurs reprises avec de l'eau et on filtre. Le rendement est d'environ

30 parties d'acide purifié. La liqueur est d'un jaune clair et ne possède qu'une faible odeur d'huile d'olive. Sa densité est 0.897.

Le point essentiel de ce procédé, c'est qu'au lieu d'éther on y a employé de l'alcool de 0.82 pour isoler l'acétate de plomb des sels de plomb des acides gras solides. La benzine est impropre à cet usage, parce qu'elle dissout le margarate de plomb dans une assez grande proportion. (*New Remed*).

## L'hévenoïde.

C'est un caoutchouc vulcanisé, qui se distingue de celui dont on se sert généralement, en ce qu'il est dépourvu de l'odeur que répand ce dernier, par suite de la grande quantité de soufre non combiné qu'il renferme.

De plus, dans la nouvelle substance, il entre aussi du camphre. Le procédé pour la préparer a été breveté en Amérique au nom de l'inventeur, H. Gerner, de Hoboken. Il consiste à peu près dans les manipulations suivantes : On fait bouillir le caoutchouc seul, puis on le désagrège, on le débarrasse des impuretés adhérentes, on le comprime et on le pétrit en masses volumineuses.

On répand alors sur ces masses un mélange de soufre et de camphre, puis on les déchire avec des rouleaux chauds, après quoi on les aplatit en forme de feuilles. On place celles-ci entre deux lames d'étain et on les expose dans un endroit chauffé à 150° centigrades, où la vulcanisation s'achève dans l'espace de 5 heures.

Ce caoutchouc serait plus souple et plus durable que celui préparé par le procédé ordinaire; il serait aussi, à un plus haut degré, insoluble et imperméable. Comme il ne contient pas de soufre libre, on pourrait en faire usage dans la joaillerie pour enchâsser certains objets de parure d'une valeur peu considérable et que le contact de la vulcanite ordinaire aurait noircis.

Par ce traitement, le soufre se combinerait chimiquement. On en ajoute une plus grande quantité si l'on veut obtenir un produit plus dur.

L'hévenoïde ne dégage pas, par le frottement, l'odeur désagréable du caoutchouc vulcanisé.

## Imperméabilisation des tissus.

Le docteur Lamb, à New-York, fournit au commerce une nouvelle substance qu'il appelle *la neptunite* et qui sert à rendre les tissus imperméables à l'eau. Elle aurait l'avantage de ne pas intercepter en même temps le passage de l'air, qui peut, au contraire, circuler librement à travers la trame des étoffes rendues imperméables à l'aide de cette substance. Des expériences ont été faites avec tous les tissus imaginables : soie, laines, coton, peaux, plumes. Dans toutes, le but a été parfaitement rempli, sans le moindre préjudice pour la couleur ou la forme des matières traitées.

On ne connaît pas la composition de la neptunite, mais elle paraît être une solution de gomme élastique dans l'huile de naphte. (*Scient. Amer. 42*, p. 353).

## Purification des huiles minérales.

Pour débarrasser les huiles minérales de la créosote, on traite par une solution alcoolique de chlorure de chaux et de soude caustique. Suivant l'odeur plus ou moins forte de l'huile, la quantité de solution à ajouter doit être de 5 à 9 pour 100.

(*Wochenbl. Papierf.*)

## Acide tannique cristallisé.

(Brevet allemand, n° 10076, du 10 décembre 1879. Fabrique de produits chimiques ci-devant Shering. Berlin.)

Jusqu'à présent, l'acide tannique employé dans l'industrie lui était fourni exclusive-

ment sous forme de poudre. On le préparait au moyen du tannin, obtenu sous forme d'un extrait visqueux, que l'on séchait à une haute température et que l'on écrasait.

Dans ce mode de préparation, le tannin est en partie transformé en acide gallique, ce qui diminue la valeur de l'acide tannique. De plus, sous forme de poudre, cet acide est très-hygroscopique et s'agglomère facilement, de sorte qu'il n'est plus alors que très-faiblement soluble.

Le propriétaire de ce brevet prépare le tannin en lui donnant l'aspect d'aiguilles cristallines.

A cet effet, on concentre une solution aqueuse, alcoolique ou éthérée de tannin dans une chaudière en cuivre, au contact de l'air ou dans le vide, jusqu'à ce que la masse refroidie se laisse briser sans coller aux doigts. L'extrait est ensuite introduit dans une chaudière en cuivre, étain ou zinc, à double paroi, dont le fond est percé de trous et que l'on chauffe à la vapeur.

Le tannin chauffé se ramollit et passe à travers les fines ouvertures, en s'étirant en fils minces et très-longs, car la chaudière est placée à 5 mètres au-dessus du sol. Le fil de tannin tombe sur un cylindre en bois ou en métal, disposé près du sol, duquel on le détache par portions plus ou moins longues, qu'on divise ensuite en petits fragments.

Les fils de tannin, en se refroidissant, sont très-fragiles, et les petits morceaux en lesquels ils se cassent ont la forme d'aiguilles à reflet doré. Grâce à sa consistance vitrée, ce tannin n'est pas hygroscopique et ne s'agglomère pas. Il se dissout facilement en un liquide clair et ne renferme pas de produits de décomposition, par suite de la basse température à laquelle il a été formé. Son inaltérabilité le rend propre à l'exportation.

(D'après le *Chemiker Zeitung.*)

---

## Cuves de fermentation imprégnée de paraffine.

En imprégnant les cuves avec de la paraffine, on en rendrait, suivant l'inventeur, le nettoyage facile; elles ne dégageraient pas de mauvaises odeurs, et, après deux ou trois ans d'usage, il suffirait simplement de les chauffer intérieurement, sans les imprégner, pour qu'elles puissent servir de nouveau.

Voici la manière dont s'opère l'imprégnation :

Après les avoir fait bien sécher à l'air, on renverse les cuves sur une bassine remplie de charbons ardents, on les maintient ainsi jusqu'à ce que la surface extérieure de leurs douves soit devenue chaude.

On les badigeonne alors à l'intérieur avec de la paraffine, à l'aide d'un pinceau. 1 kilogramme de paraffine suffit ponr imprégner une cuve de 1600 à 2000 litres.

---

## Préparation des alcalis caustiques par voie galvanique.

Les produits de décomposition, à mesure qu'ils se forment, sont séparés et dirigés dans des récipients différents.

Pour cela, on maintient un afflux constant de la solution saline, qui entoure les électrodes; de cette manière, la polarisation est très-faible. Les gaz développés sont utilisés suivant les conditions économiques de l'endroit :

1° On en forme une pile gazeuse pouvant servir à d'autres décompositions;

2° On emploie l'hydrogène comme électromoteur ou comme combustible dans les grands appareils d'évaporation. — Brevet Vastchouk et Glouchoff. Moscou.

---

## Enduit protecteur pour métaux.

On prépare un précipité de platine en traitant le chlorure de platine par l'eau distillée et l'ammoniaque. On mélange intimement ce précipité avec du chlorate de plomb en poudre

très-fine et de l'eau. Les objets métalliques que l'on veut recouvrir, fer, acier, etc., sont préalablement nettoyés avec soin; puis on les plonge dans le mélange et on les chauffe dans un cylindre en tôle jusqu'à ce que la couche superficielle, primitivement blanche, soit devenue noire, c'est-à-dire qu'elle ait pris la couleur mate du fer.

On retire alors les objets de la moufle et on laisse refroidir. — Brevet Daumesnil. Paris.

---

## SUR LE DOSAGE ÉLECTRIQUE DE L'ARGENT

Par MM. H. Frésénius et F. Bergmann.

Il est de notion générale que l'argent est précipité à l'état métallique brillant et compacte par le courant électrique, agissant sur une solution de cyanure ou de chlorure d'argent dans le cyanure de potassium. C'est cette propriété même qui se trouve si largement appliquée dans l'argenture galvanique.

Dès l'année 1865, C. Luckow (1) avait montré que l'argent peut aussi être dosé quantitativement par cette voie. Il a, vers la même époque, signalé aussi deux autres manières de faire servir l'électrolyse au dosage quantitatif de ce métal, savoir :

1° Par réduction au chlorure d'argent au pôle négatif (2).

2° En précipitant l'argent d'une solution neutre de nitrate d'oxyde.

« En faisant passer un courant galvanique de deux éléments Meidinger à travers une solution neutre et étendue de nitrate d'argent, le métal, à l'état spongieux, se dépose sur la capsule formant le pôle positif, tandis que les bords et la face inférieure de la rondelle de platine constituant le pôle positif se recouvrent de fines aiguilles noires de peroxyde d'argent. Mais celles-ci, à mesure que l'action du courant se prolonge, disparaissent presque complétement de la plaque. »

« Tout l'argent de la solution ayant été précipité, on sépare le liquide surnageant, on rince le métal un certain nombre de fois avec de l'eau et on sèche vivement. Portant alors la capsule sur la balance, on constate une augmentation de poids, qui donne pour la proportion d'argent contenue dans la solution une valeur légèrement inférieure à sa valeur réelle. Cette légère différence tient à ce qu'un peu d'argent s'est déposé aussi au pôle positif, par suite de la réduction ultérieure de l'oxyde.

Dans son Mémoire, récemment publié (3), sur l'usage du courant électrique en chimie anaytique, Luckow dit :

« Dans des solutions renfermant au plus 8-10 pour 100 d'acide nitrique libre, l'argent est précipité par le courant électrique sous forme métallique très-volumineuse; en même temps, il se produit au pôle positif un peu de peroxyde. La formation de ce dernier est empêchée par l'addition d'une solution de glycérine, de sucre de lait, d'acide tartrique. »

Il n'a pas été publié d'autres données sur l'électrolyse de l'argent.

D'accord avec Luckow, nous avons trouvé également que, dans les solutions neutres, comme dans celles renfermant de l'acide libre, l'argent peut assez facilement être préci-

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII, p. 43.

(2) Cette réduction s'effectue très-facilement. Luckow conseille de procéder de la manière suivante :

On introduit le chlorure d'argent dans une capsule de platine servant d'électrode négative, on verse par dessus de l'acide sulfurique ou acétique étendus et l'on plonge l'électrode positive dans le liquide. Il est bon d'employer, comme pôle positif, un fil de platine, afin de pouvoir mieux observer la marche de la réduction. Avec une batterie de quatre éléments Meidinger, Luckow a pu réduire $0^{gr}.1$ d'argent en dix minutes. Le métal ainsi obtenu forme une seule masse spongieuse qui, après un lavage à l'eau, doit être séchée avec soin, afin d'éloigner la dernière trace d'humidité et d'acide.

(3) Frésénius, t. XIX, p. 15.

pité en totalité; mais il a une grande tendance à se séparer à l'état spongieux ou floconneux, ce qui fait qu'il se détache facilement de l'électrode et ne peut pas être bien pesé. Le précipité prend la forme spongieuse, quand il est produit par un courant énergique dans une solution relativement concentrée. Avec des solutions étendues et un courant faible, nous sommes parvenus à précipiter l'argent à l'état compacte et brillant, adhérant solidement à l'électrode et se laissant bien peser; mais cela, bien entendu, seulement dans le cas où il existe de l'acide libre.

Dans les solutions neutres, fussent-elles étendues, un courant même faible ne paraît donner qu'un précipité floconneux.

Nos expériences ont été exécutées dans les mêmes appareils et exactement de la même manière que celles précédemment décrites pour l'électrolyse du nickel et du cobalt, notamment aussi en ce qui concerne la séparation de la liqueur électrolysée et le lavage.

La solution d'argent a été préparée à l'aide de 30 centimètres cubes de la solution ordinaire (1 : 20) qui ont été étendus au volume de 250 centimètres cubes.

*Expérience I.* — 50 centimètres cubes de la solution d'argent furent additionnés de 10 centimètres cubes d'acide nitrique étendu, ayant pour densité 1.2; le mélange fut amené à 200 centimètres cubes et exposé à l'action d'un courant produisant 300 centimètres cubes de gaz détonant par heure, dans un voltamètre renfermant de l'eau acidulée d'acide sulfurique. L'argent fut précipité en totalité, mais il était si poreux et si floconneux qu'au moindre contact il se détacha du cône de platine, et, par suite, ne put être posé.

*Expérience II* — 10 centimètres cubes de la solution d'argent furent mélangés avec 10 centimètres cubes d'acide nitrique étendu, amenés à 200 centimètres cubes et exposés à l'action d'un courant moitié moins fort que dans l'opération précédente. L'écartement des électrodes était de 1 centimètre. L'argent se déposa à l'état brillant et compacte; quelques rares cristaux seulement étaient disséminés sur le fil de platine, mais lui adhéraient fortement. Le précipité pesa $0^{gr}.0385$.

*Expérience III.* — 10 centimètres cubes de solution d'argent, mélangés de 20 centimètres cubes d'acide nitrique étendu, furent amenés à 200 centimètres cubes et soumis à l'électrolyse, comme dans l'expérience II. L'argent précipité était brillant et compacte; il pesait $0^{gr}.0374$.

*Expérience IV.* — 10 centimètres cubes de solution d'argent, non additionnés d'acide nitrique, furent étendus à 200 centimètres cubes et électrolysés comme dans les expériences II et III. On obtint un mauvais précipité floconneux. On interrompit alors le courant, on ajouta 10 centimètres cubes d'acide nitrique étendu, et lorsque tout l'argent précipité fut dissous, on rétablit le courant. Cette fois, le dépôt d'argent fut très-beau et pesa $0^{gr}.0384$.

Nous n'avons pas observé de précipité de peroxyde d'argent au pôle positif. Pour contrôler ces résultats, on dosa l'argent de la solution employée, en le précipitant à l'état de chlorure, par le procédé connu. 30 centimètres cubes ont fourni $0^{gr}.1484$ de chlorure d'argent, correspondant à $0^{gr}.1117$ d'argent métallique, ou $0^{gr}.03723$ dans 10 centimètres cubes.

De sorte qu'il a été trouvé dans chaque 10 centimètres cubes de solution d'argent :

| | | Par l'électrolyse. | Analyse par poids. |
|---|---|---|---|
| Dans l'expérience | II. | $0^{gr}.0385$ | $0^{gr}.03723$ |
| — | III. | $0^{gr}.0374$ | |
| — | IV. | $0^{gr}.0384$ | |

L'expérience III a donc donné un résultat très-concordant avec celui de l'analyse ordinaire, tandis que II et IV ont fourni des chiffres plus forts d'un peu plus de 1 milligramme.

D'après ces expériences, les conditions suivantes sont les plus favorables pour précipiter l'argent du nitrate, par le courant galvanique, sous forme compacte et facile à peser.

200 centimètres cubes de la liqueur, qui sera soumise à l'électrolyse, doivent renfermer 0gr.03-0gr.04 d'argent métallique et 3-6 grammes d'acide nitrique libre, l'écartement des électrodes étant de 1 centimètre et le courant ayant une intensité capable de développer 100-150 centimètres cubes de gaz détonant par heure.

## Traitement de la Diarrhée infantile.

Voici une communication de M. Jules Guérin, qui vient compléter notre dernier article sur la diarrhée. Nous ne croyons pas devoir la passer sous silence :

« La dernière communication de notre savant collègue M. Bouchardat, m'a paru une occasion favorable de rappeler l'emploi du charbon en poudre, auquel j'ai recours depuis longtemps, pour combattre la diarrhée infantile.

Indépendamment des observations que j'ai fait connaître, dès l'année 1832, relatives à l'emploi du charbon pour arrêter les premières manifestations de la diarrhée prémonitoire du choléra, j'ai eu fréquemment l'occasion de recourir à ce moyen pour combattre la diarrhée cholériforme des enfants à la mamelle. Voici, en peu de mots, ce qu'il m'est resté de mes nombreux essais.

L'affinité que j'ai cherché à établir entre la diarrhée cholériforme des jeunes enfants et la diarrhée cholériforme des adultes, ou la periode prémonitoire du choléra, m'a naturellement conduit à appliquer aux enfants la médication qui m'avait souvent réussi chez les adultes. Sans insister sur cette analogie que toutes mes observations n'ont fait que confirmer, je me borne à indiquer la manière dont j'emploie la poudre de charbon chez les enfants à la mamelle.

Chez les enfants appartenant aux familles aisées, je fais mêler au lait du biberon une certaine quantité de poudre de charbon de Belloc, une demi-cuillerée à café seulement par biberon. Lorsque j'ai affaire à des enfants de la classe ouvrière, je remplace la poudre de Belloc, un peu chère, par de la poudre de braise pilée, très-fine, comme de la farine. Cette poudre se mêle aisément au lait, et les enfants boivent ce mélange comme si le lait n'était pas additionné. En très-peu de temps, quelquefois dès le premier jour, les gardes-robes changent de consistance et d'odeur; de vertes qu'elles étaient elles redeviennent jaune noirâtre.

En même temps que je fais cette addition, je fais couper le lait avec $^1/_3$ ou $^1/_2$ d'eau sucrée, et les enfants le prennent sans répugnance et ne le vomissent pas. J'ai vu fréquemment des enfants, épuisés par sept ou huit jours d'une diarrhée incoercible, reprendre en deux ou trois jours l'expression de la santé. En voici un dernier exemple tout récent.

Il y a huit jours, un employé du chemin fer de l'Ouest, bien connu de notre savant collègue M. Chatin, me présenta un enfant âgé de six mois atteint d'une diarrhée cholériforme incoercible : on avait employé sans le moindre succès tous les moyens ordinaires (1). La diarrhée alternait avec les vomisssements fréquents, le facies était cadavérique, les yeux immobiles et cerclés de bleu, profondément enfoncés dans leurs orbites; suppression des urines. Je fis suspendre toute boisson, même le lait, pendant sept à huit heures ; je fis donner ensuite du lait coupé avec moitié eau sucrée et additionnée de poudre le charbon ; on administra en même temps de petits lavements avec un mélange d'eau albumineuse et de décoction légère de têtes de pavot. En trois jours les accidents cessèrent graduellement, et le huitième jour l'enfant était complètement guéri. »

(1) Il est probable que, par « tous les moyens ordinaires, » M. Jules Guérin désigne aussi le bismuth. Or, dans ce dernier cas, il est positif que l'on s'était servi de *la poudre de Bismuth*, mais non de son hydrate (crême de Bismuth Quesneville), car, sous ce dernier état, son effet est immédiat et certain, et ce que M. Jules Guérin dit de la poudre de charbon peut lui être appliqué. Dr Q.

# BIBLIOGRAPHIE

### Association française pour l'avancement des sciences.

Le compte-rendu de la huitième session, tenue à Montpellier, en 1879, vient de paraître au secrétariat de l'Association, 76, rue de Rennes, à Paris.

Ce magnifique volume, de 1300 pages, est enrichi de 12 planches hors texte, dont plusieurs doubles. Ces planches sont d'une grande beauté.

Nous avons remarqué dans ce volume une Revue rétrospective, de M. Laisant, sur les travaux mathématiques présentés à l'Association depuis sa fondation jusqu'à la fin de la septième session, soit celle de 1878.

Avec la grande compétence qu'on lui connaît, M. Laisant a fait une analyse et une appréciation de chaque travail, ce qui sera une grande joie pour les travailleurs. Cette Revue est donc une bonne action dont on lui saura gré. Après le travail de M. Laisant, on lira avec intérêt la conférence de M. Barral, sur les irrigations, l'étude de M. A. Courty, sur l'éducation basée sur l'évolution organique individuelle et sur les conditions sociales; la Note de M. Menier, député de Seine-et-Marne, sur la transformation des octrois en taxe directe. Puis d'excellents travaux d'agronomie, de MM. Ladureau, Planchon, Foex, Marès, Vialla, Courty. — *Conclusion :* Excellent volume.

---

**Traité des maladies contagieuses et de la police sanitaire des animaux domestiques;** par M. V. Galtier, professeur de police sanitaire, à l'École nationale vétérinaire de Lyon. — 1 gros volume in-8°, de 942 pages. — Imprimerie de Beau jeune et Comp., rue de la Pyramide, 3, à Lyon. — En vente chez les principaux libraires. — Prix : 18 francs.

« Il manquait à notre enseignement, à notre médecine, un traité didactique sur les maladies contagieuses et la police sanitaire, ce qui justifie l'apparition d'un ouvrage sur la matière. Mais combien est plus puissante la raison qui découle naturellement de l'importance capitale que prend de nos jours l'étude dont j'ai fait l'objet de mon livre. Depuis quelques années déjà, de nombreuses et importantes découvertes ont été réalisées dans cette branche de la pathologie, qui intéresse à la fois la médecine vétérinaire et la médecine de l'homme. Aussi, les ouvrages et les écrits antérieurs sont-ils déjà vieillis pour la plupart. C'est pour ce motif surtout que je me suis décidé à écrire un Traité élémentaire, résumant l'état actuel de la science. » (*Extrait de la préface de l'auteur.*)

---

Sous le titre : **La Sociologie**, d'après l'ethnographie, le docteur Ch. Letourneau vient de publier à la librairie C. Reinwald un volume, qui fait partie de la *Bibliothèque des Sciences contemporaines.*

Le titre indique assez la portée et l'importance de ce travail, s'occupant d'une science née d'hier, mais dont le regard a peine à embrasser le vaste champ. C'est surtout au point de vue ethnographique que l'auteur a envisagé la sociologie : il décrit les principales manifestations de l'activité humaine chez les diverses races et les divers peuples. Son but évident était de dégager, de l'immense détail des observations de ses devanciers et des témoignages des voyageurs, quelques faits généraux, et il espère y être parvenu.

---

**Traité de pharmacie galénique;** par M. A. Bourgoin, professeur à l'École de pharmacie de Paris, etc. — 1 fort vol. in-8°, avec 89 figures intercalées dans le texte. 16 francs. Cartonné : 17 francs. — Paris, A. Delahaye et E. Lecrosnier, éditeurs.

**Institution Bessières, — Madame Burch, successeur.**

PARIS, 4, RUE PÉTRELLE (au coin du Faubourg-Poissonnière).

Nos abonnés de l'étranger nous ont souvent demandé de les renseigner sur les meilleurs établissements pour l'éducation des jeunes personnes. On sait, en effet, que l'État n'ayant pas de lycées pour les jeunes filles, on est réduit aux institutions privées ou aux congrégations religieuses. Or, à l'étranger, on redoute ces dernières maisons, où l'on s'occupe plus de conversions que de l'instruction des élèves.

Nous pouvons aujourd'hui renseigner nos lecteurs, en leur indiquant, pour la rentrée des classes d'octobre, une excellente maison d'éducation. Nous allons, *par exception*, en publier le programme. Dr Q.

« Cette institution, connue depuis plus de cinquante ans, est établie dans un local qui, par son heureuse situation, ses dispositions intérieures et l'étendue de ses jardins, réunit toutes les conditions hygiéniques capables d'assurer la santé des enfants.

L'établissement est entièrement chauffé par des calorifères.

Il contient un gymnase, installé par un de nos premiers orthopédistes, et une salle de bains commodément aménagée pour les élèves.

La direction morale et la bonne éducation sont l'objet de la plus vive sollicitude.

Les leçons, préparées par les maîtresses de classe, sont données dans chaque faculté par un professeur spécial; des examens généraux sur les études sont faits tous les trois mois, et un compte-rendu trimestriel est adressé aux parents.

Le prix de la pension est de 900 francs par an jusqu'à douze ans et de 1,000 francs au-dessus de cet âge, en y comprenant tous frais de classe, excepté l'achat des livres.

Les maîtres de langues étrangères et des arts d'agrément sont payés à part :

| | Par mois. | | Par mois. |
|---|---|---|---|
| Langue italienne | 25 francs. | Harmonie | 25 francs. |
| — allemande | 25 — | Chant, premier maître...... 50 et | 40 — |
| — anglaise | 15 — | — second maître | 30 — |
| Premiers maîtres de piano | 30 — | Aquarelle | 25 — |
| Seconds maîtres | 20 — | Pastel | 25 — |
| Solfége, divisions supérieures | 15 — | Dessin | 15 — |
| — — élémentaires | 10 — | Danse. 12 francs. — Gymnastique. | 10 — |

Il y a un cours supplémentaire de piano sous la direction de M. Le Couppey, professeur au Conservatoire. Prix par mois, 15 francs.

Le prix annuel de la pension est divisé en dixièmes et se paye tous les trois mois, d'avance, à partir du mois d'octobre, c'est-à-dire $^3/_{10}$ en octobre, $^3/_{10}$ en janvier, $^3/_{10}$ en avril et $^1/_{10}$ en juillet.

Les frais d'entrée sont de 60 francs une fois payés pour le lit et le lavabo.

Un trousseau, dont la liste est donnée aux parents, est exigé de l'élève pour son usage. »

## LA BIOGRAPHIE DE M. J.-B. DUMAS

**Cinquième liste.**

MM. CERCKEL (G.), négociant en produits chimiques.
CROUVÈS (Manlius), rentier.
DUCHÉ (Malpas), —
FICHET (A.), —
GAYON, professeur à la Faculté des sciences, à Bordeaux.
GUIMET (Émile), fabricant d'outremer.
L'EBRALY (Eugene), cité Chabrol, à Clermont-Ferrand.
— (Paul), — —
— (Charles), — —
RIFFARD (Edmond), fabricant de sucre, à la Guadeloupe.
ZAVIZIANOZ (J.), professeur de chimie, à Athènes.

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

10944 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

467e Livraison. NOVEMBRE Année 1880


## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1881, afin de ne pas éprouver de retard dans la réception du premier numéro de l'année, qui paraîtra exactement le 1er janvier 1881. Dr Q.

## SOMMAIRE

# DE LA CHALEUR DE COMBUSTION

## ET DE FORMATION

# DES COMPOSÉS ORGANIQUES

### D'APRÈS LES FORMULES RATIONNELLES

Par M. GEORGES QUESNEVILLE

## AVANT-PROPOS

Dans un Mémoire sur la *Détermination des chaleurs spécifiques gazeuses* (1), nous avons montré que l'on pouvait calculer la chaleur spécifique d'un gaz ou d'une vapeur, lorsqu'on tenait compte de la formule rationnelle des éléments constituants, autrement dit des radicaux dont les synthèses chimiques permettaient de prévoir l'existence.

Le but de ce travail est de montrer que l'on peut de même prédire la chaleur de combustion d'un composé organique, à l'aide des chaleurs de combustion des radicaux constituants, et inversement, déterminer la formule rationnelle d'un corps à l'aide de sa chaleur de combustion.

Voici les données d'où nous partons, en admettant, en outre, que le carbone (diamant) $C + O^2 = CO^2$ dégage 94.0 calories.

| Gaz (2). | Formules. | Chaleur de combustion à pression constante. |
|---|---|---|
| Hydrogène | $H^2$ | 69.0 |
| Oxyde de carbone | CO | 68.3 |
| Formène | $CH^4$ | 213.5 |
| Éthylène | $C^2H^4$ | 341.4 |
| d'où | $(CH^2)$ | 170.7 |
| Acétylène | $C^2H^2$ | 318.0 |
| d'où | CH | 159.0 |

### CALCUL DE LA COMBUSTION D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

Supposons un composé formé par la réunion d'un certain groupe de radicaux, que les synthèses chimiques nous permettent de prévoir.

Si l'on admet que le travail correspondant au groupement de ces radicaux soit représenté par un nombre de petites calories inférieur à une grande calorie, il est bien clair, dans ces conditions, que la chaleur de combustion du composé sera égale à la somme des chaleurs de combustion des radicaux composants, en s'en tenant comme limite d'approximation aux grandes calories. C'est la limite des recherches expérimentales. Si donc $a$, $a'$, $a''$.. sont les chaleurs de combustion des radicaux précédents, et C la chaleur de combustion du composé, on aura :

(1) *Moniteur scientifique*, mars 1880.

(2) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1245.

$$C = a + a' + a'' + \ldots$$

Supposons maintenant que les radicaux, pour se grouper, exigent un certain travail. Si T est le travail, évalué en calories, correspondant au déplacement de l'unité de poids, T$p$ sera le travail correspondant au déplacement d'un radical de poids moléculaire $p$. Par suite, si $p'$, $p''$,.. sont les poids des autres radicaux, la chaleur de combustion sera :

$$(1) \qquad C = (a + a' + a'' + \ldots) - (p + p' + p'' + \ldots)\,T$$

Si l'on suppose encore que les radicaux s'ajoutent soit à un radical déjà formé, soit à un groupe de radicaux dont la chaleur de combustion soit égale à C, on aura dans ce cas, en désignant par C′ la chaleur de combustion du composé primitif et des radicaux additifs :

$$(1)' \qquad C' - C = (a + a' + a'' + \ldots) - (p + p' + p'' + \ldots)\,T$$

Si la théorie mathématique des attractions et répulsions intramoléculaires était faite, on aurait la valeur de T. Nous en sommes encore réduits à faire différentes hypothèses sur la valeur de T dans les différents composés chimiques. Mais la simplicité des valeurs qu'il faudra attribuer à T, pour vérifier dans tous les cas l'une ou l'autre de ces formules fondamentales, nous sera un sûr garant de l'exactitude de ces hypothèses. C'est à ce titre que nous présentons ce Mémoire aux chimistes.

### CHALEUR DE COMBUSTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE DE LA SÉRIE GRASSE $C^nH^{2n+2}$

*Gaz des marais* $CH^4$.

Si l'on suppose ici $T = +1$, la formule fondamentale (1) nous donnera :

| | | | | | Calculé. | Trouvé. | (Berthelot) (1). | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C.......... | 94 | — | 12 | | | | | | |
| H.......... | 34.5 | — | 1 | | | | | | |
| H.......... | 34.5 | — | 1 | | | | | | |
| H.......... | 34.5 | — | 1 | | | | | | |
| H.......... | 34.5 | — | 1 | | | | | | |
| | 232.0 | — | 16 | = | 216 | 215.4 | (214.3 à v. const.) | 232 | + 16.6 |
| | | | | | | 213.5 | moyenne......... | » | + 18.5 |

Nous représentons par Δ la *chaleur de formation par les éléments :*

« *Celle-ci est la différence entre la somme des chaleurs de combustion totale des éléments et la chaleur de combustion du composé, avec formation de produits identiques* » (2).

Cette différence doit donc représenter en calories la somme de tous les travaux que l'on doit effectuer pour grouper dans le cas précédent les éléments C, H, H, H, H, pour obtenir le gaz des marais.

En calculant séparément ces travaux, il faudra obtenir en calories un nombre Q, qui sera précisément égal à la différence Δ, si l'hypothèse faite sur la nature des travaux est exacte.

$$Q = \Delta$$

Cette relation sera notre seconde équation fondamentale, qui devra toujours avoir lieu simultanément avec la première.

Dans le cas du gaz des marais, nous avons $Q = 16$ qui vérifie la relation précédente.

Le nombre de calories correspondant au travail de l'addition des radicaux se calcule ici très-simplement, puisque ces radicaux se réduisent à des corps simples.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, numéro déjà cité, p. 1242.

(2) Berthelot. *Mécanique chimique*, t. I, p. 79.

Mais si notre composé avait été formé d'un certain nombre de radicaux tels que CH, $CH^2$, CO, il faudrait dans le calcul de Q tenir compte : 1° du travail correspondant à la formation de ces radicaux eux-mêmes ; 2° du travail consécutif au groupement ultérieur de ces radicaux. Car dans la valeur de $\Delta$ s'introduit la somme algébrique de ces travaux. Si donc nous nommons Q le nombre de calories correspondant au premier travail en grandeur et en signe, et $Q_1$ celui du second travail, nous aurons :

$$\Delta = Q + Q_1 \tag{2}$$

Telle est l'expression la plus générale de la seconde équation fondamentale.

Arrivons aux autres carbures d'hydrogène.

Les chaleurs spécifiques, aussi bien que les synthèses chimiques, nous montrent que les formules rationnelles de ces différents carbures à partir du gaz des marais, sont les suivantes :

(*a*) $CH^4$, $CH^4.CH^2$, $CH^4.CH^2.CH^2$, $CH^4.CH^2.CH^2,.CH^2,\ldots$

Si nous admettons que la dissociation de ces différents radicaux, c'est-à-dire le passage de (*a*) à :

(*b*) $CH^4$, $CH^4 - CH^2$, $CH^4 - CH^2 - CH^2$, etc....

s'effectue sans absorption ni dégagement sensible de chaleur, en nous en tenant comme première approximation aux grandes calories, nous dirons que, pour les *carbures d'hydrogène de la série grasse, la chaleur de combustion d'un composé est égale à la somme des chaleurs de combustion des radicaux composants comme s'ils étaient seuls.*

On a, en effet :

| | | Calculé. | Trouvé. | | Chaleur de combustion des éléments. |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH^4$..................... | | » | 213.5 | | 232 |
| $CH^4$......... / $CH^2$......... | 213.5 / 170.7 | 384.2 | 388.8 | 384.6 (B) (1) / 388.7 / 389.7 | 395 |
| $CH^4$......... / $CH^2$......... / $CH^2$......... | 213.5 / 170.7 / 170.7 | 554.9 | 553.5 (B.) | | 558 |

La loi est évidente. La chaleur de combustion C′ d'un carbure de rang $n$ sera donc donnée par la formule empirique :

$$C' = 213.5 + (n - 1) \times 170.7$$

Or, cette formule n'est autre chose que notre équation fondamentale (1)′, en supposant $T = 0$. Nous calculerons bientôt la valeur de $Q + Q_1$.

CHALEUR DE COMBUSTION DES CARBURES $C^nH^{2n}$

*Éthylène* $C^2H^4$.

La chaleur de combustion déterminée par M. Berthelot donne 341.4 calories. En partant des éléments, on calcule, au contraire, 326, c'est-à-dire *moins* de calories. Donc, il y a eu dégagement de chaleur dans la dissociation des éléments. Si l'on admet pour l'éthylène la formule rationnelle $C\langle{}^{C}_{H^4}$ et que l'on fasse $T = -1$, on aura pour la valeur de $C' - C$ :

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, numéro cité.

| | | |
|---|---|---|
| C ⟨ C........ | 94 + 12 | |
| C ⟨ $H^4$........ | 138 + 4 | |
| | 232 + 16 | = 248 |

d'où :

| | Calculé. | Trouvé. (B) (2) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|
| C′ = C + 248 = 94 + 248 = | 342 | 341.4 | 326 | — 15.4 |

Quant à la valeur de Q, elle est ici :

$$Q = -16$$

Cette valeur, vérifiée par Δ, justifie notre constitution de l'éthylène, d'après laquelle un seul élément carbone joue le rôle de centre d'attraction autour duquel sont placés les autres éléments.

*Propylène* $C^3H^6$.

Le propylène diffère de l'éthylène par $CH^2$. On aura, en supposant que pour celui-ci $T = 0$ :

| | | Calculé. | | Trouvé (B) (2). |
|---|---|---|---|---|
| $C^2H^4$........ | 314.4 | | | 509.1 |
| $CH^2$........ | 170.7 | 512.1 | 507.3 | 510.0 |
| | | | | 498.6 |

Ces carbures paraissent obéir, par rapport à l'éthylène, à la même loi de formation que les carbures de la série grasse. En effet, le chiffre 510.0, donné par M. Berthelot, ramené à pression constante, deviendrait égal à 511.4, qui vérifie le chiffre théorique.

## CHALEUR DE COMBUSTION DES CARBURES $C^nH^{2n-2}$

*Acétylène* $C^2H^2$.

La chaleur de combustion des éléments donne 257 calories ; l'expérience donne 318.7, à 311.0 (Berthelot), 311.0 (Thomsen).

Si l'on fait ici $T = -2$, on aura :

| | | | Calculé. | Trouvé. | Éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C........... | 94 + 2 × 12 | | | | | |
| C........... | 94 + 2 × 12 | | | | | |
| $H^2$.......... | 69 + 2 × 2 | | | | | |
| | 257 + 2 × 26 | = | 309 | 311.0 (B, Th) | 257 | — 54 |
| | | | | 318.7 | | — 61.7 |

Quant à la valeur de Q, elle sera :

$$Q = -2 \times 26 = -52$$

chiffre vérifié par la première valeur de Δ et qui confirme notre constitution de l'acétylène.

Le chiffre expérimental 311.0 que nous adoptons est non-seulement vérifié par notre théorie générale, mais il peut permettre encore de faire le calcul de l'allylène.

*Allylène* $C^3H^4$.

Si l'on fait $T = +1$ dans la formule générale (1)′ et que l'on remarque que ce composé diffère du précédent par $CH^2$, on aura :

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, numéro cité, p. 2144.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acétylène......... | 311.0 | | | |
| + | | | | |
| $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | Calculé. | Trouvé. (Berthelot) |
| | 481.7 — 14 | = | 467.7 | 466.5 |

Nous connaissons maintenant la chaleur de formation pour les corps $CH^4$, $C^2H^4$, $C^2H^2$.

Ainsi, nous avons calculé 16 pour $CH^4$ et l'expérience a donné + 16.6, + 18.5.

Pour l'éthylène, nous avons calculé — 16 et l'expérience a donné — 15.4.

Pour l'acétylène — 52, et l'expérience — 54.

Nous aurons donc pour la formation du radical $CH^2$, en adoptant le chiffre expérimental — 7.7, et pour CH, on aura de même — 27.

Nous adoptons ces chiffres expérimentaux, parce que ce sont ceux dont nous nous étions servi tout d'abord pour faire nos calculs. De même que nous avons adopté pour chaleur de combustion de $CH^2$... 170.7, tandis que le calcul nous donnait 171. La faible différence entre ces nombres nous permettra donc de dire que nous aurons pu déterminer les chaleurs de combustion des composés en fonction de seules chaleurs de combustion du carbone et de l'hydrogène, puisque les radicaux $CH^4$, CH, $CH^2$, dont nous nous servions, auront été eux-mêmes calculés en fonction de ces éléments.

Appliquons ceci au calcul de la chaleur dégagée dans la formation des carbures d'hydrogène.

Pour la série grasse, on aura, par exemple :

| | |
|---|---|
| Formation de $CH^4$............ | + 15.4 |
| Addition de $(n - 1)$ (C à $H^2$). | $-(n-1) \times 7.7$ |
| Addition de $nCH^2$ à $CH^4$...... | 0 |

On aura donc :

$$(Q + Q_1) = 23.1 - n \times 7.7$$

### CHALEUR DE COMBUSTION DES ALCOOLS NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE $C^nH^{2n+2}O$

*De l'alcool méthylique* $CH^4O$.

Si, dans notre équation fondamentale (1), nous posons pour cet alcool T = + 2, nous aurons :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C............ | 94 — 2 × 12 | | | | | |
| O........... | 0 — 2 × 16 | | | | Combustion | |
| $H^2$........... | 69 — 2 × 2 | | | Trouvé. | des | |
| $H^2$.......... | 69 — 2 × 2 | | Calculé. | (F. S.) | éléments. | Δ |
| | 232 — 2 × 32 | = | 168 | 169.8 | 232 | + 62.2 |

Le nombre de calories correspondant au groupement des radicaux est :

$$Q = 2 \times 32 = + 64$$

Ce dernier chiffre est confirmé par la valeur de Δ. La constitution précédente de l'alcool méthylique est donc justifiée. Elle montre que, dans les cinq éléments qui interviennent, aucun ne joue de rôle prépondérant par rapport aux autres.

Arrivons maintenant aux autres alcools, que nous allons faire dériver conformément aux synthèses, de l'alcool méthylique par l'addition de $(CH^2)^{n-1}$. Cette relation est conforme à ce que l'on observe dans les chaleurs spécifiques gazeuses. On a, en effet, pour l'alcool éthylique :

| | | |
|---|---|---|
| $CH^4O$.......... | 1.0326 | |
| $CH^2$............ | 1.4106 | Trouvé (R.). |
| | 1.4432 | 1.4342 |

Si l'on cherche donc à calculer ces alcools en fonction de l'alcool méthylique théorique, il suffit de faire T = + 1 dans la formule générale (1)′, celle-ci devient alors :

$$C' = 168 + (n - 1)(170.7 - 14)$$

On obtient alors le tableau suivant :

| | | Calculé. | Trouvé. | Chaleur de combustion des éléments. | Δ | (Q + Q₁) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n = 1$ | $CH^4O$.... .... | 168 | 169.8 (F. S.) | 232 | + 62.2 | + 64 |
| $n = 2$ | $C^2H^6O$........ | 324.7 | 330.5 (F. S.) | 395 | + 64.5 | + 70.3 |
| $n = 3$ | $C^3H^8O$........ | 481.4 | 480.3 (Loug.) (1) | 558 | + 77.7 | + 76.6 |
| $n = 4$ | $C^4H^{10}O$........ | 638.1 | 636.7 (L.) | 721 | + 84.3 | + 82.9 |
| $n = 5$ | $C^5H^{12}O$....... | 794.8 | 793.6 (L.) | 884 | + 90.4 | + 89.2 |

Nous avons pu comparer les alcools butylique et amylique normaux aux alcools isobutylique et amylique de fermentation, dont les chaleurs de combustion ont été déterminées par M. Louguinine (2). Il résulte, en effet, des recherches de ce savant, qu'entre les alcools normaux et ceux qu'il a étudiés, il ne saurait y avoir dans les chaleurs de combustion une grande différence. Ainsi, l'alcool propylique normal $CH^3.CH^2.CH^2.OH$ lui ayant donné 480.3 calories, il a obtenu 478.2 calories pour l'alcool isopropylique secondaire $(CH^3)^2CH.OH$.

Le calcul de $(Q + Q_1)$ se fait facilement pour un alcool de rang $n$. On a :

| | |
|---|---|
| Formation de $CH^4O$............... | $= + 64$ |
| Addition de $(n - 1)$ (C à $H^2$)..... | $= -(n - 1) \times 7.7$ |
| Addition de $(n - 1)$ $CH^2$ à $CH^4O$. | $= (n - 1).14$ |

d'où :

$$(Q + Q_1) = 57.7 + 6.3 \times n$$

C'est par cette formule qu'on a calculé les nombres précédents, qui, par leur accord remarquable avec les valeurs de Δ, justifient l'hypothèse que nous avons faite sur la constitution de ces alcools. Les chaleurs de combustion ne justifient pas moins la formule qui nous a permis de les calculer, et par suite, notre relation générale.

Mais à partir de quel alcool la formule générale cesse-t-elle de s'appliquer? Il est facile de le prévoir. En effet, les radicaux $CH^2$ allant toujours en augmentant, il arrive nécessairement un alcool à partir duquel ils s'ajouteront sans travail sensible, comme pour les carbures d'hydrogène. A partir de cet alcool, T = 0.

Par exemple, l'alcool éthalique, calculé par la formule des premiers alcools, donne 2518.4 calories, alors que l'observation indique 2502.2 (F. S.) calories, nombre trop fort, comme nous l'avions prévu, si, à partir de l'alcool $p$, la séparation des nouveaux $CH^2$ se fait sans absorption sensible de chaleur. Pour l'alcool éthalique, on a donc T = 0.

Donc, si $C_p$ est la chaleur de combustion du dernier alcool satisfaisant à la relation précédente, on aura, en appliquant la relation (1)′ à l'alcool éthalique $C^{16}H^{34}O$, distant de $q$ de l'alcool $p$ :

$$C_1 = 168 + (p - 1)(170.7 - 14) + q \times 170.7 = 2572.2$$

avec la seconde relation :

$$p + q = 16$$

$p$ et $q$ devront être des entiers. On trouve $p = 12$, $q = 4$.

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1280.

(2) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1280-1281.

Donc, à partir de $C^{12}H^{26}O$, les alcools se calculeront par la formule :

$$C_1 = 1891.7 + 170.7 \times q$$

en commençant à compter $q$ à partir de 12. En faisant $q = 4$, on aura l'alcool éthalique :

| Calculé. | Trouvé. |
|---|---|
| 2574.5 | 2572.2 |

Le calcul de la chaleur dégagée ne vérifie pas moins cette interprétation.

Celle qui répond à l'alcool $C^{12}H^{26}O$ étant égale à 133.3 calories, si, à partir de celui-ci, les $CH^2$ n'introduisent que leur chaleur de formation — 7.7, il en résulte que l'on aura pour ces nouveaux alcools :

$$Q' = 133.3 - q \times 7.7$$

Pour $q = 4$, on a la chaleur dégagée correspondant à la formation de l'alcool éthalique, savoir :

$$Q' = 102.5$$

Or, la chaleur de combustion des éléments de $C^{16}H^{34}O$ étant égale à 2677, on aura :

$$\Delta' = 2677 - 2572.2 = 104.8$$

qui justifie la valeur précédente de $Q'$.

La formule rationnelle des alcools normaux est, d'après ce que nous venons de voir, la suivante :

$$(C - H^2)\ (O - H^2)\ .\ (CH^2)^{n-1}$$

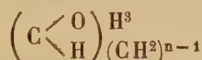
*Diméthyléthylcarbinol* $(CH^3)^2C^2H^5COH$.

Kolbe a imaginé la théorie du carbinol pour donner une interprétation plausible de ces nouveaux alcools. Il nous sera facile de modifier légèrement cette théorie, tout en conservant l'idée fondamentale d'un carbone centre d'attraction.

Dans les alcools normaux de la série grasse, nous avons vu que l'alcool méthylique $(C - H^2)\ (O - H^2)$ est le noyau de formation des alcools. Si nous enlevons $H^3$, ce noyau se réduit à :

en admettant que le carbone soit ici un centre d'attraction pour satisfaire à la théorie de Kolbe.

La formule rationnelle des carbinols $C^nH^{2n+2}$ sera donc :



Voyons si les chaleurs de combustion justifient cette constitution.

CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DE $C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$

Si, dans la formule générale (1)', on prend $T = + 4$, on aura :

$$\begin{array}{lrl} C\diagup O\ldots\ldots\ldots & 0 - 4 \times 16 & \\ \;\;\diagdown H\ldots\ldots\ldots & 34.5 - 4 \times 1 & \\ \hline & 34.5 - 4 \times 17 & = \; - \; 33.5 \end{array}$$

qui est la valeur de $C' - C$. On en tire :

$$C' = C - 33.5 = 94 - 33.5 = 60.5$$

pour la chaleur de combustion de $C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$. Quant à la chaleur de formation, elle est égale à $4 \times 17 = + 68$.

Si les hypothèses que nous venons de faire sont exactes, nous devons pouvoir calculer facilement la chaleur de combustion et celle de formation du diméthyléthylcarbinol.

En faisant $T = + 1$ dans la formule générale (1)', on aura :

| | | | Calculé. | Trouvé (Loug.) (1). | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (COH).......... | 60.5 | | | | | |
| $H^3$.............. | 103.5 — 3 | | | | | |
| $(CH^2)^4$.......... | 682.8 — 56 | | | | | |
| | 846.8 — 59 | = | 787.8 | 788.5 | 884 | + 95.5 |

La chaleur de formation justifie pleinement cette constitution. On a, en effet :

$$(Q + Q_1) = 68 + 59 - 4 \times 7.7 = + 97.8$$

qui concorde d'une façon remarquable avec la valeur de Δ.

La constitution que nous avons donnée de ces carbinols est donc pleinement justifiée. La formule générale de combustion donnera :

$$60.5 + (103.5 - 3) + (n - 1) \times 156.7$$

savoir :

$$C = 4.3 + n \times 156.7$$

Si l'on rapproche cette valeur de celle d'un alcool normal :

$$C = 11.3 + n \times 156.7$$

On en conclut cette relation remarquable que : la *chaleur de combustion d'un alcool normal est toujours supérieure à celle du carbinol isomérique et d'une quantité constante égale à 7.0 calories.*

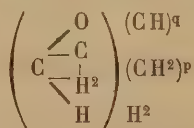
Exemple :

| | | Trouvé. | Différence. |
|---|---|---|---|
| $C^5H^{12}O$ | Alcool amylique...... | 793.6 (L.) | 5 calories. |
| | Diméthyléthylcarbinol. | 788.5 (L.) | |

C'est moins le chiffre qu'il s'agit de vérifier que la loi en elle-même. Surtout, si l'on remarque que l'alcool amylique dont M. Louguinine a pris la chaleur de combustion était un mélange (2).

*Ethylvinylcarbinol* $C^2H^5.C^2H^3CHOH$.

Ces nouveaux carbinols diffèrent des précédents par $H^2$ en moins, $C^nH^{2n}O$ et en sont bien distincts. Nous admettrons pour ceux-ci la formule rationnelle :




Calculons d'abord la chaleur de combustion et de formation du noyau d'attraction.

En faisant $T = + 2$ dans la formule générale (1)', on aura :

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1281.
(2) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1281.

| | | |
|---|---|---|
| C ↗O ......... | 0 — 2 × 16 | |
| C —C ......... | 94 — 2 × 12 | |
| C —$H^2$ ......... | 69 — 2 × 2 | |
| C ↘H ......... | 34.5 — 2 × 1 | |
| | 197.5 — 2 × 31 | = 135.5 |

Telle est la valeur de C′ — C, d'où :

$$C' = C + 135.5 = 94 + 135.5 = 229.5$$

quant à la chaleur de formation, elle est égale à 2 × 31 = + 62.

Pour l'éthylvinylcarbinol, nous aurons, en prenant T = + 1.

| | | Calculé | Trouvé. (Loug.) (1) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^2H^3O$ ......... | 229.5 | | | | |
| $(CH^2)^2$ ......... | 341.4 — 28 | | | | |
| (CH) ........... | { 159.0 — 13<br>155.5 | | | | |
| $H^2$ ............. | 69 — 2 | | | | |
| | { 798.9 — 43 = | 755.9 | | | |
| | 795.4 — 43 = | 752.4 | 753.2 | 815 | + 61.8 |

Suivant que l'on admet pour la chaleur de combustion de CH, le chiffre de M. Berthelot ou celui de M. Thomsen. Le calcul de la chaleur de formation justifie pleinement cette constitution.

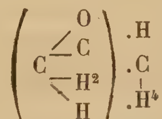
Nous avons, en effet :

$$(Q + Q_1) = \begin{cases} 62 + 43 - 2 \times 7.7 - 30.8 \text{ (B.)} = + 58.8 \\ \text{ou} \\ 62 + 43 - 2 \times 77 - 27.0 \text{ (Th.)} = + 63.0 \end{cases}$$

Rien ne serait plus facile que de donner la formule générale de combustion de ces nouveaux carbinols.

*Alcool isopropylique* $(CH^3)^2.CH.OH$.

Si nous admettons pour celui-ci le même groupement moléculaire primitif que dans l'éthylvinylcarbinol, nous aurons comme formule rationnelle :




Nous calculerons dans cette hypothèse, en supposant T = + 1 dans (1)′.

| | | | Calculé. | Trouvé. (Loug.) (2) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(C^2H^3O)$ ....... | 229.5 | | | | | |
| H .............. | 34.5 — 1 | | | | | |
| C .............. | 94.0 — 12 | | | | | |
| $H^4$ .............. | 138.0 — 4 | | | | | |
| | 496.0 — 17 | = | 479.0 | 478.2 | 558 | + 79.8 |

Quant à la chaleur dégagée, elle sera, sachant que pour $(C^2H^3O)$, on a + 62.

$$(Q + Q_1) = 62 + 17 = + 79.0$$

qui vérifie exactement la valeur de Δ.

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 2 août 1880, p. 299.

(2) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1280.

*Alcool isobutylique de fermentation primaire non normal* $(CH^3)^2CH.CH^2.OH$.

Diffère du précédent par $CH^2$ en plus. On aura donc, en prenant $T = +1$.

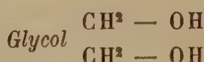
| | Calculé. | | Calculé. | Trouvé. (Loug.) (1) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcool isopropylique sec. | 479.0 | | | | | |
| $+ CH^2$...... | 170.7 — 14 | | | | | |
| | 649.7 — 14 | = | 635.7 | 636.7 | 721 | + 84 |

La chaleur dégagée nous montre que cette relation n'est pas fortuite, car on a :

$$(Q + Q_1) = 79 + 14 - 7.7 = +85.3$$

vérifiée par la valeur de Δ.

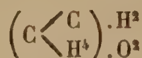
### DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DES GLYCOLS



*Glycol* $\begin{matrix} CH^2 - OH \\ CH^2 - OH \end{matrix}$

La relation directe du glycol et de l'éthylène dont il dérive doit nous permettre de prévoir sa constitution, puisque celle de l'éthylène est connue.

Elle sera donc, si le glycol est de l'éthylène auquel s'est ajouté purement et simplement de l'oxygène, puis de l'hydrogène.



$$\left(C \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown H^4 \end{matrix}\right) \begin{matrix} .H^2 \\ .O^2 \end{matrix}$$

Nous avons calculé la chaleur de combustion et de formation du noyau éthylénique. Nous avons obtenu 248.0 pour sa chaleur de combustion et + 16 pour sa chaleur de formation.

Si donc nous appliquons au glycol la relation (1)′, en supposant $T = +1$; nous aurons :

| | | | Calculé. | Trouvé. (Loug.) (1) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(C^2H^4)$......... | 248.0 | | | | | |
| $H^2$............. | 69.0 — 2 | | | | | |
| $O^2$............. | 0.0 — 32 | | | | | |
| | 317.0 — 34 | = | 283.0 | 283 | 395 | + 112 |

Il semble donc que nous ayons une confirmation éclatante de la constitution du glycol. Mais si nous calculons la chaleur qui serait dégagée dans la formation d'un glycol ayant une telle constitution, nous trouvons :

$$(Q + Q_1) = 16 + 34 = 50 \quad \text{au lieu de } 112$$

Donc, la constitution précédente du glycol est inexacte. On voit combien le concours simultané de ces deux éléments, la chaleur de combustion et la chaleur de formation, nous est d'un précieux secours.

L'étude des chaleurs spécifiques gazeuses nous avait déjà montré que, dans la formation de la liqueur des Hollandais, le chlore ne s'ajoute pas purement et simplement à l'éthylène, mais qu'il se produit une modification plus profonde, comme la formation de 1 ou de 2 molécules d'acide chlorhydrique. Nous avons, en effet :

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 2 août 1880, p. 300.

| | | |
|---|---|---|
| $CH^2$ .......... | 0.4106 | |
| C............. | 0.2335 | |
| Cl............ | 0.2962 | |
| H............. | 0.2359 | |
| HCl .......... | 0.4666 | Trouvé (Reg.) |
| | 1.6428 | 1.5822 |

qui nous indique les radicaux qui doivent entrer dans la constitution du glycol.

En particulier, si HCl existe dans le chlorure d'éthylène, comme tend à le prouver la chaleur spécifique gazeuse, il est bien clair qu'une molécule d'eau toute formée existera dans le glycol. Calculons donc sa chaleur de combustion dans cette hypothèse.

Nous aurons en faisant $T = + 1$ dans la formule (1)' et prenant l'eau comme noyau central :

| $(OH^2)$ | | | | Calculé. | Trouvé. (Loug.)(1). | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH^2$ ........ | 170.7 — 14 | | | | | | |
| C........... | 94 — 12 | | | | | | |
| O........... | 0 — 16 | | | | | | |
| $H^2$.......... | 69 — 2 | | | | | | |
| | 333.7 — 48 | = | | 285.7 | 283 | 395 | + 112 |

Le calcul de la chaleur dégagée justifie cette constitution, si l'on se rappelle que pour la formation de $OH^2$ on a 69 calories. Il viendra donc :

$$(Q + Q_1) = 69 + 48 - 7.7 = + 109.3$$

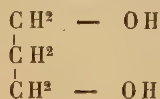
Ce dernier nombre, vérifié par Δ, prouve donc l'exactitude de notre constitution, qui est, en outre, conforme aux chaleurs spécifiques gazeuses.

Quelle que puisse être la répugnance de certains chimistes à admettre l'existence d'une molécule d'eau toute formée dans le glycol, le nombre 112 qui représente la chaleur de formation du glycol est trop considérable pour qu'on puisse l'atteindre, si l'on n'admet pas la formation d'une molécule d'eau, qui introduit à elle seule 69 calories.

De plus, une telle constitution du glycol conduit à admettre pour la dichlorhydrine du glycol la formule précédente.

Or, celle-ci explique pourquoi une solution alcoolique de potasse ne lui enlève qu'un seul élément de chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, laissant l'autre dans la molécule même de l'éthylène. Et inversement, on explique pourquoi l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide hypochloreux sur le glycol ne peut donner que la monochlohydrine du glycol. Ainsi l'interprétation des phénomènes chimiques s'ajoute aux propriétés physiques que nous observons.

*Propylglycol normal.*




Le propylglycol normal diffère du glycol précédent par $CH^2$. Mais parmi les moyens détournés que l'on est obligé d'employer pour fixer $CH^2$ sur le glycol, on peut admettre ou que $CH^2$ s'est fixé tel que, ou qu'il s'est dissocié $C - H^2$ en se fixant. Nous verrons un exemple remarquable dans l'acide formique. La chaleur de combustion de cet acide nous montrera que lorsque CO se fixe sur $H^2O$, il se dissocie en même temps que $H^2O$ ; de sorte que la formule de l'acide formique est $O^2 \langle {C \atop H^2}$ et non $CO.H^2O$. En admettant donc une dissociation analogue dans le cas du propylglycol, nous aurons :

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 2 août 1880, p. 300.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Glycol.......... | 283.0 | | | |
| + { C........ | 94.0 — 12 | | | |
| H²....... | 69.0 — 2 | | Calculé. | Trouvé. |
| | 446.0 — 14 | = | 432.0 | 431.17 (Louguinine) (1) |

Nous voulons ici ouvrir une parenthèse pour bien spécifier que nous n'entendons pas du tout que C et H² soient complétement indépendants l'un de l'autre, puisque les synthèses chimiques montrent qu'ils marchent ensemble. Seulement, leur dépendance étant moindre qu'une grande calorie, nous sommes obligé de n'en pas tenir compte. Mais il est intéressant de constater que le groupement { C / H² , qui s'ajoute au glycol, n'est pas comparable au radical C H², que l'on rencontre dans le glycol lui-même. Cette remarque s'applique à tous les groupements que nous avons déjà rencontrés.

*Alcool allylique non saturé primaire.*

M. Louguinine (2) donne 442.65 pour la chaleur de combustion de cet alcool, auquel il attribue la formule C H².C H.C H².O H.

Si nous connaissions la chaleur de combustion de la glycérine, alcool triatomique, il est probable que nous lui attribuerions une constitution analogue à celle du glycol, alcool diatomique. Dans ces conditions, il y a tout lieu de discuter pour l'alcool allylique, à cause de ses relations avec la glycérine, un groupement analogue. En faisant T = + 1, on aura :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C........... | 94 — 12 | | | | | |
| O H² | H²......... | 69 — 12 | | | | | |
| | C H......... | 159.0 — 13 | | | Trouvé. | | |
| | C H......... | 159.0 — 13 | | Calculé. | (Loug.) | Éléments. | Δ |
| | | 481.0 — 40 | = | 441.0 | 442.6 | 489.0 | + 46.4 |

On obtiendra, sachant que la chaleur de formation de l'acétylène est d'après M. Berthelot 61.7 :

$$(Q + Q_1) = + 69 + 40 - 61.7 = + 47.3$$

Cette valeur est confirmée par celle de Δ, et justifie la constitution que nous avons donnée. Il ne resterait plus qu'à vérifier la loi des chaleurs spécifiques.

*De l'aldéhyde.*

Nous avons vu que l'alcool méthylique ne renfermait aucun radical, jouant le rôle de noyau centre d'attraction. L'alcool ordinaire introduit le seul radical C H². Dans ces conditions, il est facile de prévoir quelle peut être la contitution de l'aldéhyde.

Nous discuterons pour l'aldéhyde différentes constitutions, et nous aurons ainsi l'occasion de montrer combien notre méthode est rigoureuse. Supposons dans la formule fondamentale (1) T = + 1 et prenons la première constitution suivante, nous aurons :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H.......... | 34.5 — 1 | | | | | |
| C.......... | 94 — 12 | | | | | |
| H².......... | 69 — 2 | | | | | |
| C.......... | 94 — 12 | | | | | |
| O.......... | 0 — 16 | | | | Combustion des | |
| H.......... | 34.5 — 1 | | Calculé. | Trouvé. | éléments. | Δ |
| | 326.0 — 44 | = | 282.0 | 284.5 | 326 | + 41.5 |

(1) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 2 août 1880, p. 299.
(2) Louguinine. *Comptes-rendus de l'Academie des sciences*, 2 août 1880, p. 298.

Comme vérification de cette formule, calculons $(Q + Q_1)$, qui se réduit à la dissociation des radicaux entre eux, on aura $(Q + Q_1) = + 44$, chiffre vérifié par la valeur de Δ.

Admettons cette autre constitution qui serait rationnelle, si le radical $CH^2$ de l'alcool se retrouvait dans l'aldéhyde :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H.......... | 34.5 — 1 | | | |
| $CH^2$........ | 170.7 — 14 | | | |
| C.......... | 94 — 12 | | | |
| O.......... | 0 — 16 | | | |
| H.......... | 34.5 — 1 | | Calculé. | |
| | 333.7 — 44 | = | 289.7 | |

Ce chiffre s'écarte déjà sensiblement du nombre trouvé 284.5. Quant à la valeur de $(Q + Q_1)$, elle sera ici égale à $44 - 7.7 = 36.3$. On voit que le chiffre 36.3 s'éloigne tout à fait du nombre trouvé pour Δ.

Discutons enfin la troisième constitution des atomistes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| H.......... | 34.5 — 1 | | |
| $CH^2$........ | 170.7 — 14 | | |
| CO......... | 68.3 — 28 | | |
| H.......... | 34.5 — 1 | | Calculé. |
| | 308.0 — 44 | = | 264.0 |

On voit donc que la première constitution est la seule admissible.

De plus, on remarquera que le radical $CH^2$ de l'alcool n'existe plus dans l'aldéhyde. Il s'est au moins transformé moléculaire en $(C - H^2)$. Dans l'acide acétique, au contraire, nous verrons que ce radical $CH^2$ existe parfaitement. Il n'est donc pas permis, lorsque l'on écrit l'aldéhyde $H.C^2H^3O$ et l'acide acétique $OH.C^2H^3O$, d'admettre que l'acétyle soit le même dans les deux cas.

Du reste, alors que l'aldéhyde par la constitution précédente se rapproche tout à fait de celle des alcools, les acides présentent un groupement moléculaire qui les différencie totalement des alcools et des aldéhydes.

*De l'acétone.*

Dans l'acétone comme dans l'aldéhyde, il n'y a pas de noyau principal, et tous les radicaux se tiennent en équilibre par leur réaction mutuelle. Si l'on suppose $T = + 1$, la formule (1) donnera :

| | | | Calculé. | Trouvé. | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH^4$........ | 213.5 — 16 | | | | | |
| C.......... | 94 — 12 | | | | | |
| O.......... | 0 — 16 | | | | | |
| $CH^2$........ | 170.7 — 14 | | | | | |
| | 478.2 — 58 | = | 420.2 | 423.6 | 489 | + 65.4 |

La valeur de $(Q + Q_1)$ sera :

| | | |
|---|---|---|
| Addition des radicaux....... | + 58 | 67.8 = $(Q + Q_1)$ |
| — de C à $H^4$.......... | + 18.5 | |
| — de C à $H^2$.......... | — 7.7 | |

Admettons cette autre constitution des atomistes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| H.......... | 34.5 — 1 | | |
| $CH^2$........ | 170.7 — 14 | | |
| CO......... | 68.3 — 28 | | |
| $CH^2$........ | 170.7 — 14 | | |
| H.......... | 34.5 — 1 | | Calculé. |
| | 478.7 — 58 | = | 420.7 |

Si l'on calcule la valeur de $(Q + Q_1)$, on aura :

| | | |
|---|---|---|
| Addition des radicaux....... | + 58 | |
| — de 2 (C à $H^2$)....... | — 15.7 | 67.60 |
| — de C à O........... | + 25.7 | |

Il est donc impossible de prévoir laquelle des deux constitutions doit être adoptée par le calcul des chaleurs de combustion et de formation. C'est ici que s'introduit un troisième élément qui permettra de résoudre la question : la détermination de la chaleur spécifique gazeuse. On aura, en effet :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | H........... | 0.2359 |
| $CH^4$......... | 0.6554 | $CH^2$......... | 0.4106 |
| C........... | 0.2335 | CO......... | 0.4740 |
| O........... | 0.2405 | $CH^2$......... | 0.4106 |
| $CH^2$......... | 0.4106 | H........... | 0.2359 |
| | 1.5400 | | 1.7670 |

Les différences dans les chaleurs spécifiques gazeuses, que l'on calcule ainsi, sont assez grandes pour que l'observation, quand elle aura été faite, puisse permettre de choisir entre les deux constitutions.

*Chaleur de combustion des éthers simples.*

Les expériences de Favre et Silbermann ont donné :

| | | |
|---|---|---|
| Éther sulfurique liquide $C^4H^{10}O$.......... | 668.0 calories. |
| Éther amylique — $C^{10}H^{22}O$......... | 1609.7 — |

Il est facile de voir qu'entre ces deux éthers, il y a la relation générale qui nous permet de calculer l'un en fonction de l'autre, en faisant $T = +1$ dans la relation générale (1)' :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^4H^{10}O$......... | 668.0 | Calculé. | Trouvé. |
| $(CH^2)^6$.......... | 1024.2 — 6 × 14 | — | — |
| | 1792.2 — 84 = | 1608.2 | 1609.7 |

Nous pouvons donc être certain de savoir calculer, à partir de l'éther sulfurique, la chaleur de combustion des éthers simples, liquides, $C^{2n}H^{4n+2}O$, par la formule générale :

$$668.0 + (n+1)(170.7 - 14)$$

Savoir :

$$C = 824.7 + 156.7 \times n$$

Nous pouvons dire, d'un autre côté, que la constitution rationnelle de tous ces éthers sera identique à celle de l'éther ordinaire.

En est-il de même de l'éther méthylique ? Les récentes recherches de M. Berthelot ont donné 344.2 pour la chaleur de combustion de celui-ci. Or, en admettant que sa constitution fût exactement celle de l'éther sulfurique diminuée de $(CH^2)^2$, on aurait pour sa chaleur de combustion :

$$C = 668.0 - 2(170.7 - 14) = 354.6$$

au lieu de 344.2. Cette différence était à prévoir, puisque les premiers éthers sont liquides et que le second est un gaz. Nous verrons bientôt quelles conséquences nous en tirerons. Voyons donc les constitutions de ces éthers.

*Éther méthylique.*

Bien que la chaleur de combustion de cet éther 344.2 soit rapprochée de celle de l'éthylène 341.4, il nous est impossible de regarder cet éther comme un hydrate d'éthylène.

En effet, l'analogie des propriétés chimiques de cet éther et de tous les autres devrait alors les faire considérer comme des hydrates. Or, les chaleurs spécifiques gazeuses contredisent cette manière de voir pour l'éther ordinaire. On a, en effet :

| | | |
|---|---|---|
| $(C^2H^4)^2$.......... | 1.6424 | |
| $O\ H^2$............ | 0.5978 | Trouvé (Regn.). |
| | 2.2402 | 2.4520 |

En nous basant sur les synthèses chimiques, nous admettrons, au contraire, l'existence d'un radical oxygéné.

Lorsque nous avons étudié les carbinols, nous avons vu que l'alcool méthylique $CH^4O$ pour les former devait se modifier moléculairement et devenir $H^3.C\langle^{O}_{H}$. Si nous admettons dans la formation des éthers une transformation moléculaire analogue, savoir $O.CH^4$, nous pourrons chercher une constitution dans laquelle nous aurons l'oxygène centre d'attraction.

Voici cette constitution en supposant $T = +1$ dans la formule générale (1)' :

| | | | | | Calculé. | Trouvé. (Berth.) (1). | Éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $O\langle$ $CH^4$.......... | 213.5 — 16 | | | | | | | |
| C............. | 94 — 12 | | | | | | | |
| $H^2$............ | 69 — 2 | | | | | | | |
| | 376.5 — 30 | = | | | 346.5 | 344.2 | 395 | + 50.8 |

Pour vérifier cette constitution, il faut calculer la valeur de $(Q + Q_1)$ dans cette hypothèse. On aura :

$$(Q + Q_1) = 30 + 18.5 = + 48.5$$

Quant à la chaleur spécifique gazeuse, nous verrons que pour l'éther ordinaire elle renferme le radical $CH^4$ et $(C - H^2)$ ; de sorte que si celle de l'éther méthylique était connue, elle serait conforme à la constitution précédente.

*Éther sulfurique ordinaire.*

La chaleur de combustion à l'état gazeux est maintenant facile à déterminer, puisqu'elle doit différer du précédent par $(CH^2)^2$.

En effet, la chaleur spécifique gazeuse montre que cet éther doit renfermer les radicaux $O, CH^4, C - H^2, (CH^2)^2$.

On a :

| | | |
|---|---|---|
| $CH^4$.............. | 0.6554 | |
| O................ | 0.2405 | |
| C................ | 0.2335 | |
| $H^2$............... | 0.4718 | |
| $(CH^2)^2$............ | 0.8212 | Trouvé. (Regn.) |
| | 2.4224 | 2.4529 |

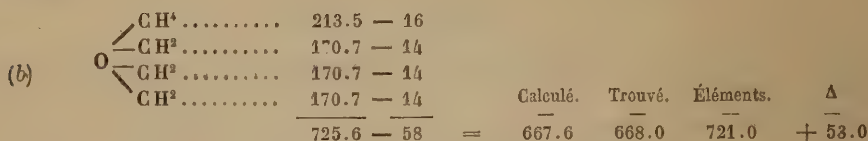
On aura alors si l'on fait $T = +1$ dans la formule générale (1)' :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (a) | O — $CH^4$.......... | 213.5 — 16 | | |
| | C............ | 94 — 12 | | |
| | $H^2$............ | 69 — 2 | | |
| | $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | |
| | $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | |
| | | 717.9 — 58 | = | 659.9 |

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 31 mai 1880, p. 1245.

Telle est la chaleur de combustion de l'éther gazeux. Quant à la valeur de T, elle est égale à $58 + 18.5 - 2 \times 7.7 = + 61.1$.

On voit que l'on obtient 659.9 pour l'éther gazeux, alors que Favre et Silbermann ont obtenu 668.0 pour l'éther liquide. La constitution suivante nous rend compte du dernier nombre :



(*b*) O

| | | | Calculé. | Trouvé. | Éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH^4$.......... | 213.5 — 16 | | | | | |
| $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | | | | |
| $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | | | | |
| $CH^2$.......... | 170.7 — 14 | | | | | |
| | 725.6 — 58 | = | 667.6 | 668.0 | 721.0 | + 53.0 |

La valeur de $Q + Q_1$ vient encore justifier cette constitution :

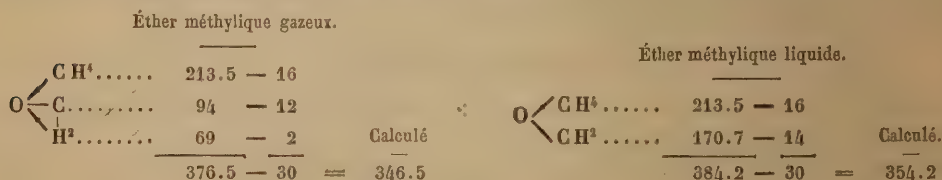
$$Q + Q_1 = 58 + 18.5 - 23.1 = + 53.4$$

Nous sommes donc absolument certain que l'éther sulfurique liquide a la constitution (*b*). Nous sommes non moins sûr qu'à l'état de vapeur, il a la constitution (*a*), puisque cette constitution est conforme et à la chaleur spécifique gazeuse et à la constitution de l'éther méthylique gazeux. Nous devons donc conclure ce fait remarquable, que l'éther se transforme déjà moléculairement sans qu'il y ait dissociation, lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

Nous venions à peine de rédiger ces dernières lignes, que nous trouvions dans les *Comptes-rendus* du 6 septembre 1880, une Note de M. Berthelot sur la chaleur de dissolution de l'éther méthylique gazeux (1).

« $C^2H^6O$ = 46 grammes s'est dissous en dégageant + 8.16 et + 8.36; moyenne + $8^{cal}.26$. »

Si l'on remarque que, conformément à ce que nous venons de voir pour l'éther ordinaire, la transformation de l'éther gazeux en éther liquide doit s'accompagner d'une modification moléculaire, il s'ensuit que l'on aura :



Éther méthylique gazeux.

| | | | Calculé |
|---|---|---|---|
| O $CH^4$...... | 213.5 — 16 | | |
| C.......... | 94 — 12 | | |
| $H^2$........ | 69 — 2 | | |
| | 376.5 — 30 | = | 346.5 |

Éther méthylique liquide.

| | | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| O $CH^4$...... | 213.5 — 16 | | |
| $CH^2$...... | 170.7 — 14 | | |
| | 384.2 — 30 | = | 354.2 |

Donc la transformation de l'éther méthylique gazeux en éther méthylique liquide doit s'accompagner d'un dégagement de :

$$354.2 - 346.5 = + 7^{cal}.7, \text{ au lieu de } + 8.26$$

La différence + 0.56 représente alors la chaleur de dilution de l'éther déjà ramené à l'état liquide.

Si l'on remarque que, pour l'éther ordinaire, nous avions pour les différences des chaleurs de combustion à l'état liquide et à l'état gazeux :

$$668 - 659.9 = + 8.1$$

nombre presque identique au chiffre précédent : 7.7; nous devons donc en conclure que, conformément à ce que nous disions, ce chiffre correspond à un même travail; qui dans les deux cas, est en effet la transformation de $C - H^2$ en $CH^2$.

Ainsi, voilà un nouveau corps qui se transforme déjà moléculairement par son simple passage de l'état liquide à l'état gazeux et réciproquement.

Ce résultat fourni par les chaleurs de combustion nous paraît des plus considérables.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, p. 454.

Osera-t-on dire maintenant qu'une faible variation dans la température d'ébullition d'un liquide indique un corps nouveau?

Pourra-t-on même savoir au juste à quelle formule rationnelle répond une densité de vapeur? Seule, la chaleur de combustion conviendra dans tous les cas à une telle détermination, puisque tous les travaux qui s'accomplissent sont exactement enregistrés.

### DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DES ACIDES NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE

*De l'acide formique* $CH^2O^2$.

Si l'on considère dans cet acide l'oxygène comme centre d'attraction et qu'on adopte la constitution $O^2\langle{}^{C}_{H^2}$, on aura en posant $T = + 5$ dans la formule générale (1)' :

| | | | Calculé. | Trouvé. (F. S.) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $O^2 \langle$ C.......... | $94 - 5 \times 12$ | | | | | |
| H².......... | $69 - 5 \times 2$ | | | | | |
| | $163 - 5 \times 14$ | = | 93 | 92 | 163 | + 71 |

La chaleur de formation est dans cette hypothèse :

$$Q = 5 \times 14 = + 70$$

confirmée par la valeur de Δ.

Ayant les chaleurs de combustion et de formation de l'acide formique, nous devons facilement calculer celles des acides qui diffèrent de celui-ci par $(CH^2)^{n-1}$.

Si l'on admet qu'à partir de l'acide formique on ait $T = + 4$, la formule générale (1) nous donnera, en fonction de l'acide formique, les chaleurs de combustion des autres acides :

$$C' = 93 + (n - 1)(170.7 - 4 \times 14)$$

On obtient ainsi :

| | | Calculé. | Trouvé. | | Chaleur de combustion des éléments. | Δ | (Q + Q₁) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n = 1$ | $CH^2O^2$........ | 93 | 92 | (F. S.) | 163 | + 71 | + 70 |
| $n = 2$ | $C^2H^4O^2$....... | 207.7 | 210.3 | » | 326 | + 115.7 | + 118.3 |
| $n = 3$ | $C^3H^6O^2$....... | 322.4 | » | » | 489 | » | + 166.6 |
| $n = 4$ | $C^4H^8O^2$....... | 437.1 | 440.4 | » | 652 | + 211.6 | + 214.9 |

La formule se vérifie comme on voit jusqu'au quatrième acide. A partir de celui-ci, si l'on suppose que $T = + 1$, la formule qui donne les chaleurs de combustion est alors :

$$C'' = 437.1 + p(170.7 - 14)$$

en supposant que l'on commence à compter $p$ à partir de l'acide amylique.

| | | Calculé. | Trouvé. | Chaleur des éléments. | Δ | $(Q + Q_1)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n = 5$, $p = 1$ | $C^5H^{10}O^2$....... | 593.6 | 592.4 (F. S.) | 815 | + 222.6 | + 221.2 |

Jusqu'à quel acide cette dernière relation se vérifie-t-elle? Elle ne convient plus à l'acide stéarique. Si donc $q$ est la distance qui sépare cet acide du dernier acide $p$, auquel s'applique la formule précédente, on aura, sachant que, à partir de celui-ci, le travail correspondant à la séparation des radicaux additifs devient sensiblement nul, $T = 0$.

$$C''' = 437.1 + p(170.7 - 14) + q \times 170.7$$

Pour l'acide stéarique $C^{19}H^{36}O^2$, le nombre de calories étant de 2895.5, on a les deux relations :

$$2895.5 = 437.1 + p \times 156.7 + q \times 170.7$$
$$4 + p + q = 19$$

On en déduit $p = 7$, $q = 8$.

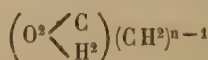
Il en résulte que la seconde formule donne les chaleurs de combustion jusqu'à l'acide $C^{11}H^{22}O^2$. A partir de celui-ci, c'est la dernière relation qui a lieu. Savoir :

$$C''' = 437.1 + 7 \times 156.7 + q \times 170.7$$

On obtient ainsi :

| | | Calculé. | Trouvé. | Chaleur de combustion des éléments. | $\Delta_2$ | $(Q + Q_1)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n = 19$, $q = 8$ | $C^{19}H^{36}O^2$........ | 2899.6 | 2895.5 | 3097.0 | + 201.5 | + 197.4 |

Les acides normaux auront donc la formule rationnelle :



$$\left(O^2 \begin{matrix} C \\ H^2 \end{matrix}\right)(CH^2)^{n-1}$$

Les chaleurs de formation calculées dans cette hypothèse seront alors données par les trois relations :

$n = 1.... 4$ $\quad (Q + Q_1) = 70 + (n - 1)(4 \times 14 - 7.7)$

$n = 5.... 11$, $p = 1.... 7$ $\quad (Q + Q_1) = 70 + 3(4 \times 14 - 7.7) + p(14 - 7.7)$

$n = 12.... 19$, $q = 1.... 8$ $\quad (Q + Q_1) = 70 + 3(4 \times 14 - 7.7) + 7(14 - 7.7) - q \times 7.7$

C'est ainsi que nous avons calculé les valeurs de $(Q + Q_1)$ qui sont dans le tableau précédent, et qui, par leur coïncidence remarquable avec les valeurs de $\Delta$ fournies par l'expérience, justifient toutes nos hypothèses sur les différentes valeurs de travail qu'il faut accomplir pour dissocier les radicaux en commençant par l'acide formique.

Pour ce dernier acide en particulier, la synthèse en ayant été faite en fixant par l'intermédiaire de la potasse $CO$ sur $H^2O$ ; on voit, d'après notre formule, que cette synthèse s'est accompagnée d'une dissociation des éléments en présence et par suite d'une absorption de chaleur, comme M. Berthelot l'a vérifié. Mais si, comme tend à le prouver notre formule, cette dissociation a lieu effectivement, il est bien clair que le calcul de la chaleur dégagée dans la formation de l'acide formique, depuis ses éléments, est indépendant de $CO$ et de $H^2O$ ; puisque, dans cette synthèse, il se produit un second travail égal et contraire à celui qui a présidé à la formation de $CO$ et de $H^2O$. Il ne reste donc plus que le travail qui agrége les éléments conformément à notre formule, travail représenté par un nombre de calories qui est égal à $\Delta = 71$, conformément au théorème II de la *Mécanique chimique.*

### CHALEUR DE COMBUSTION DES ÉTHERS COMPOSÉS

Nous admettrons les dénominations suivantes qui nous serviront en même temps à différencier des éthers présentant des chaleurs de combustion différentes, quoique ayant la même formule brute.

Nous aurons le tableau suivant, en adoptant les nombres de Favre et Silbermann :

| Formule. | Ethers. | Formiates de | Acétates de | Propionates de | Butyrates de | Valérates de |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^3H^4O^2$. | | Méthyle 251.8 | | | | |
| $C^3H^6O^2$. | Ethylformique 390.6 | | Méthyle 395.3 | | | |
| $C^4H^8O^2$. | | | Ethyle 553.7 | | | |
| $C^5H^{10}O^2$ | | | | | Méthyle 693.4 | |
| $C^6H^{12}O^2$ | | | | | | Méthyle 855.5 |
| $C^7H^{14}O^2$ | Ethylvalérique 1018.5 | | Amyle 1036.0 | | | |

Cette première classification des éthers va nous permettre d'arriver à leur chaleur de combustion. Si $c$ désigne la chaleur de combustion du premier éther d'une des colonnes verticales, la chaleur de combustion des autres éthers contenus dans la même colonne se calculera par la formule générale :

$$C = c + p(170.7 - 14)$$

dans laquelle $p$ désigne le nombre de $(CH^2)$ dont diffère cet éther du premier.

On a, en effet :

*Éther éthylvalérique*

Ici $c = 390.6$ :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Éthylformique..... | 390.6 | | |
| + $(CH^2)^4$........ | $682.8 - 4 \times 14$ | | |
| | $1073.4 - 56 =$ | 1017.4 | 1018.5 |

*Acétate d'éthyle* (éther acétique).

Ici $c = 395.3$ :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Acétate de méthyle ..... | 395.3 | | |
| + $CH^2$.......... | $170.7 - 14$ | | |
| | $566.0 - 14 =$ | 552.0 | 553.7 |

*Acétate de butyle.*

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Acétate de méthyle ..... | 395.3 | | |
| + $(CH^2)^3$......... | $512.1 - 3 \times 14$ | | |
| | $907.4 - 42 =$ | 865.4 | ? |

*Acétate d'amyle.*

Diffère du précédent par $CH^2$, on aura :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Acétate de butyle..... | 865.4 | | |
| + $CH^2$........ | 170.7 | | |
| | | 1036.1 | 1036.0 |

On voit donc que tous les éthers acétiques se calculeront par les deux formules :

$$C = 395.3 + p \times 156.7 \qquad [p = 1, 2, 3]$$

et :

$$C_1 = 395.3 + 3 \times 156.7 + r \times (170.7) \qquad [r = 1.....]$$

pour $r = 1$, nous avons l'acétate d'amyle.

Nous savons donc calculer les éthers d'une même colonne verticale en fonction de celui qui est immédiatement supérieur, c'est-à-dire de l'éther méthylique.

Si nous connaissions maintenant les acétates, propianates, butyrates, valérates de méthyle en fonction du formiate, le problème serait déjà beaucoup plus général.

On a :

| | | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| Formiate de méthyle......... | ..... | | ..... | 251.8 |
| Acétate de méthyle.......... | 251.8<br>170.7 — 2 × 14<br>422.5 — 28 | = | 394.5 | 395.3 |
| Propionate de méthyle........ | 394.5<br>170.7 — 2 × 14<br>565.2 — 28 | = | 537.2 | ..... |
| Butyrate de méthyle......... | 537.2<br>170.7 — 14<br>707.9 — 14 | = | 693.9 | 693.4 |
| Valérate de méthyle.......... | 693.9<br>170.7 — 14<br>864.6 — 14 | = | 850.6 | 855.5 |

Les formules générales de ces éthers seront donc :

$$c = 251.8 + s(170.7 - 2 \times 14) \quad [s = 1, 2]$$
$$c_1 = 537.2 + t(170.7 - 14) \quad [t = 1, 2, \ldots.?]$$

En substituant ces valeurs de $c$ ou $c_1$ dans les formules précédentes, on aura ainsi la chaleur de combustion d'un éther quelconque compris dans les quatre dernières colonnes en fonction de la *chaleur de combustion du formiate de méthyle* ; savoir :

$$C = 251.8 + s \times (142.7) + (t+p) \times 156.7 + r \times 170.7 \quad \begin{cases} r = 0 \text{ pour } p \leqq 3 \\ t = 0 \text{ pour } s \geqq 2 \end{cases}$$

Nous avons donc jusqu'à présent deux espèces d'éthers : ceux qui peuvent se calculer par la formule précédente et ceux, comme l'éther éthylvalérique, qui se calculent par la formule :

$$C' = 390.6 + p \times 156.7 + r \times 170.7$$

On peut en tirer cette première conclusion : Tant que $s$ sera différent de 0, on aura $t = 0$ ; donc C et C' pourraient coïncider si pour $s = 1$ on avait 251.8 + 142.7 égal à 390.6, ce qui n'a pas lieu.

Pour $s = 0$, si $t = 1$, il y aurait encore coïncidence si 251.8 + 156.7 pouvait être égal à 390.6. Les deux formules C et C' ne coïncident donc jamais. C'est pour cette raison que l'acétate d'amyle $C^7H^{14}O^2$ a une chaleur de combustion différente de celle de l'éther éthylvalérique.

Parmi les éthers qui se calculent par la même formule C, il serait facile de déterminer ceux qui auront des chaleurs de combustion différentes, quoique ayant la même formule chimique.

Nous sommes donc ramené à calculer les chaleurs de combustion de ces deux espèces d'éthers à l'aide desquels nous calculons tous les autres, savoir : l'*éther éthylformique* et le *formiate de méthyle*.

### ÉTHER ÉTHYLFORMIQUE

Cet éther résulte de la réaction de l'alcool éthylique $(C - H^2)(O - H^2).CH^2$ sur l'acide formique $O^2\langle{}^{C}_{H^2}$. Si le reste de l'alcool après l'élimination de la molécule d'eau venait se fixer purement et simplement sur le groupe resté invariable $O^2\langle{}^{C}_{H^2}$, il s'en suivrait que l'on devrait admettre pour ce groupe la même loi d'attraction que dans la formation des acides. C'est-à-dire $T = +4$.

Et alors on aurait, sachant que la chaleur de combustion de ce groupe est égale à 93 :

| | | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| $(CO^2H^2)$........ | 93 | | | |
| $CH^2$............ | $170.7 - 4 \times 14$ | | | |
| $CH^2$............ | $170.7 - 4 \times 14$ | | — | — |
| | $434.4 - 112$ | = | 322.4 | 390.6 |

ou :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CO^2H^2$......... | 93 | | |
| $CH^2$............ | $170.7 - 4 \times 14$ | | |
| C,.............. | $94 - 4 \times 12$ | | |
| $H^2$............. | $69 - 4 \times 2$ | | |
| | $426.7 - 112$ | = | 314.7 |

Il n'est donc pas permis d'admettre que, pour la formation de cet éther, le groupe : $O^2 \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown H^2 \end{matrix}$ soit resté invariable. Nous admettrons que le noyau centre d'attraction se réduise à 1 atome d'oxygène, et que le groupement précédent soit devenu $O \begin{matrix} \diagup C \\ - O \\ \diagdown H^2 \end{matrix}$ ; on pourra faire d'autres hypothèses sur le travail correspondant à la formation de ce nouveau groupe et calculer sa chaleur de combustion. Admettons que pour celui-ci $T = +2$, on aura :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\diagup C$........... | $94 - 2 \times 12$ | | |
| $O - O$.......... | $0 - 2 \times 16$ | | |
| $\diagdown H^2$......... | $69 - 2 \times 2$ | | |
| | $163 - 2 \times 30$ | = | 103 |

Ainsi la chaleur de combustion de ce groupement moléculaire serait de 103 calories et sa chaleur de formation de $2 \times 30 = +60$ calories. Si maintenant nous admettons que dans la formation d'un éther méthylformique inconnu le reste $(C - H^2)$ de l'alcool méthylique se soit transformé en $CH^2$ avant de se souder au noyau de l'acide, on aurait, pour la chaleur de combustion de cet éther, en supposant que $T = +2$ dans la formule générale (1)′ :

| | | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| $(CO^2H^2)$......... | 103 | | |
| + $CH^2$......... | $170.7 - 2 \times 14$ | | — |
| | $273.7 - 28$ | = | 245.7 |

Quant à la chaleur de formation de cet éther, elle serait égale à $60 + 28 - 7.7 = + 80.3$.

Il sera facile maintenant d'arriver à l'éther éthylformique qui diffère du dernier par $CH^2$. On aura, en supposant toujours $T = +2$ :

| | | | Calculé. | Trouvé. | Chaleur de combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(CO^2H^2).CH^2$...... | 245.7 | | | | | |
| + $CH^2$...... | $170.7 - 2 \times 14$ | | — | — | — | — |
| | $416.4 - 28$ | = | 388.4 | 390.6 | 489 | + 98.4 |

Le calcul de la chaleur de formation de cet éther justifie toutes ces hypothèses. On obtient, en effet :

$$(Q + Q_1) = 80.3 + 28 - 7.7 = +100.6$$

qui est vérifié par la valeur de Δ.

Ayant l'éther éthylformique, nous savons que tous les éthers qui en dérivent obéissent à la relation $T = +1$. Donc la formule rationnelle de ces éthers sera :

FORMIATE DE MÉTHYLE

Nous avons à dessein conservé ce nom pour différencier ce composé de l'éther méthylformique inconnu précédent.

Pour l'obtention de ce formiate, nous supposerons que le reste de l'alcool méthylique ($C - H^2$) se fixe tel que sur le groupe de l'acide.

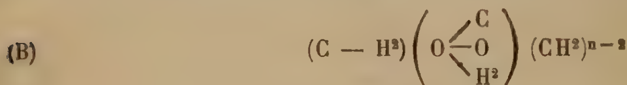
Si l'on admet en outre que, pour celui-ci, la valeur de T = + 1, la formule générale (1)′ donnera dans ces conditions :

| | | | Calculé. | Trouvé. | Éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ($CO^2H^2$)........... | 103 | | | | | |
| + C.............. | 94 — 12 | | | | | |
| $H^2$............ | 69 — 2 | | | | | |
| | 266 — 14 | = | 252 | 251.8 | 326 | + 74.2 |

La détermination de la chaleur de formation justifie cette hypothèse. On a, en effet:

$$(Q + Q_1) = 60 + 14 = + 74$$

Nous avons vu suivant quelle loi les acétates, butyrates, etc., dérivaient de ce formiate de méthyle. Il en résultera donc que la formule générale rationnelle de ces éthers sera :


(B) $(C - H^2)\left(O \begin{matrix} \diagup C \\ - O \\ \diagdown H^2 \end{matrix}\right)(CH^2)^{n-2}$

Les chaleurs de combustion nous apprennent donc que les éthers composés se divisent nettement en deux groupes. Les uns ont (A) comme formule rationnelle, et les autres (B).

On comprend maintenant pourquoi ces deux isomères, l'éther éthylformique et l'acétate de méthyle, fournissent des chaleurs de combustion différentes quoique ayant la même formule brute $C^3H^6O^2$.

L'*éther éthylformique*, en effet, doit se calculer par la formule (A) et donne :

| Calculé. | Trouvé. |
|---|---|
| 388.4 | 390.6 |

Au contraire, l'*acétate de méthyle* donnera par la formule (B):

| Calculé. | Trouvé. |
|---|---|
| 394.7 | 395.3 |

CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES ALCALIS ORGANIQUES

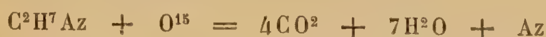
*Éthylamine.*

La formule rationnelle de l'éthylamine est $AzH^3(CH^2)^2$ (1). Si nous regardons l'azote comme centre d'attraction et que nous supposions T = + 1 dans notre formule générale (1)′, nous aurons :

| | | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Az — $CH^2$... | 170.7 — 14 | | |
| Az — $CH^2$... | 170.7 — 14 | | |
| Az — $H^3$ ... | 103.5 — 3 | | |
| | 444.9 — 31 | = | 413.9 |

(1) C'est la seule formule rationnelle que nous puissions admettre, ayant démontré par les chaleurs spécifiques gazeuses la non-existence des radicaux $CH^3$, $C^2H^5$,...

Or, on a, d'après M. Berthelot (1), pour la chaleur de combustion de cet alcali qui se décompose d'après la relation générale :



$$C^2H^7Az + O^{15} = 4CO^2 + 7H^2O + Az$$

*Chaleur de combustion à volume constant.*

| D'après le poids initial de l'alcali. | D'après le poids final de l'acide carbonique. |
|---|---|
| Cal. | Cal. |
| 416.3 | 413.0 |
| 409.3 | 403.3 |
| 400.7 | 406.4 |
| 402.7 | 416.4 |

Si l'on remarque que chacun de ces chiffres doit être accru d'une quantité qui varie de 1.0 à 1.5 pour représenter la chaleur de combustion à pression constante, on voit que non-seulement le chiffre théorique est vérifié, mais encore qu'il permet de rejeter comme beaucoup trop faibles et devant même fausser la moyenne les nombres tels que 400.7, 402.7, 403.3. On aura alors :

| | |
|---|---|
| | 416.3 |
| | 409.3 |
| | 413.0 |
| | 406.4 |
| | 416.4 |
| Valeur moyenne....... | 412.3 |

Cette moyenne doit être accrue de 1.2 pour passer à la chaleur de combustion ordinaire sous pression constante ; on aura donc 413.5 pour la chaleur de combustion donnée par expérience. Or, nous calculons 413.9. Le calcul de la chaleur de formation vérifie d'une façon remarquable notre formule théorique. On a, en effet :

$$(Q + Q_1) = 31 - 2 \times 7.7 = + 15.6$$

Or, la chaleur de combustion des éléments étant 429.5, nous avons :

$$\Delta = 429.5 - 413.5 = + 16.0$$

qui justifie la valeur de $(Q + Q_1)$ et, par suite, toutes nos hypothèses.

Cet exemple, qui s'ajoute à tous ceux que nous avons cités dans ce Mémoire, nous permet de conclure enfin que le *calcul de la chaleur de formation d'un composé organique est fonction de sa formule rationnelle,* et en général *indépendant de la chaleur de formation des composés dont on peut le faire dériver.* Voici, en effet, d'après M. Berthelot, les chaleurs de formation que l'on obtiendrait pour l'éthylamine si on les calculait depuis les composés suivants (2) :

| | | |
|---|---|---|
| Depuis l'ammoniaque : | $C^2 + H^4 + AzH^3 = C^2H^7Az$ gaz ...................... | + 7.6 |
| Depuis l'éthylène : | $C^2H^4 + AzH^3 = C^2H^7Az$ gaz.......................... | + 23.0 |
| Depuis l'alcool : | $C^2H^4(H^2O)$ gaz $+ AzH^3$ gaz $= C^2H^7Az$ gaz $+ H^2O$ gaz | + 6.1 |

Ainsi donc on obtiendrait 7.6, 23.0, 6.1 au lieu de 15.6 que nous calculons d'après la formule rationnelle et 16.0 que nous donne l'expérience, conformément au théorème II de la *Mécanique chimique.*

*Triméthylamine* $AzH^3(CH^2)^3$.

La triméthylamine diffère de l'éthylamine par $CH^2$. Si donc l'on suppose qu'à partir de

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 19 juillet 1880.

(2) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences,* 19 juillet 1880, p. 141.

l'éthylamine le travail qu'il faut effectuer pour enlever les nouveaux $CH^2$ n'est pas représenté en calories par une grande calorie, c'est-à-dire T = 0, il viendra :

| | |
|---|---|
| Éthylamine........... | 413.5 |
| + $CH^2$............. | 170.7 |
| | 584.2 Calculé. |

Or, l'expérience a donné à M. Berthelot (1) :

« D'après le poids initial : 586.3 ; 583.5 ; 601.1 »

Notre chiffre théorique est donc parfaitement justifié, puisque M. Berthelot admet une limite d'erreur de + 6cal. dans ses observations. Si donc nous prenons notre chiffre théorique comme représentant le chiffre expérimental, nous aurons, sachant que 592.5 est la chaleur de combustion des éléments :

$$\Delta = 592.5 - 584.2 = +8.3$$

Or, si nous nous rappelons que la chaleur de formation calculée de l'éthylamine est + 15.6, nous aurons pour la chaleur de formation de la triméthylamine :

$$(Q + Q_1) = 15.6 - 7.7 = +7.9$$

chiffre qui est vérifié par la valeur ci-dessus de Δ.

Au contraire, nous aurions (2) :

Depuis l'ammoniaque.....: $C^3 + H^6 + AzH^3 = C^3H^9Az$........................ + 2.7

Depuis l'alcool méthylique : $3CH^2(H^2O)$ gaz $+ AzH^3 = (CH^2)^3AzH^3 + 3H^2O$ gaz — 21.9

Ce dernier exemple justifie de nouveau notre proposition précédente.

*De l'ammoniaque.*

L'ammoniaque est encore un exemple remarquable du danger que l'on court en calculant la chaleur de formation d'un corps d'après les chaleurs de formation de composés desquels on pourrait le faire dériver. Ainsi la chaleur de formation de l'ammoniaque, d'après Thomsen, était de + 26.7 calories. MM. Berthelot et Thomsen, en déterminant finalement la combustion de l'ammoniaque, se sont aperçus que sa chaleur de formation avait été évaluée deux fois trop forte. Si nous admettons pour l'ammoniaque la formule rationnelle $H^2AzH$ et que nous regardions $H^2$ comme centre d'attraction, nous aurons, en prenant T = + 1 dans notre formule générale (1)′ :

$$H^2 \left\langle \begin{array}{l} Az\ldots \quad 0 - 14 \\ H\ldots 34.5 - 1 \end{array} \right.$$

$$34.5 - 15 = 19.5$$

Telle est la valeur de C′ — C. Si l'on remarque que C est la chaleur de combustion de $H^2$ savoir 69, on aura :

| | Calculé. | Trouvé (3). | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|
| C′ = 69 + 19.5 = | 88.5 | 90.65 (Th)<br>91.3 (B) | 103.35 | + 12.9 |

La chaleur de formation que nous calculons d'après notre constitution est :

$$(Q + Q_1) = +15$$

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 19 juillet 1880, p. 141.
(2) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, déjà cité.
(3) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 5 avril 1880, p. 779.

qui est vérifiée par la valeur ci-dessus de Δ. On voit que la formule de l'ammoniaque se différencie nettement de celle des ammoniaques composées. En effet, si l'éthylamine était de l'ammoniaque à laquelle s'est ajoutée purement et simplement $(CH^2)^2$, on aurait, en supposant $T = +1$ :

| | | |
|---|---|---|
| Ammoniaque............. | 90.65 | |
| + $(CH^2)^2$.............. | 341.4 — 28 | |
| | 432.05 — 28 | = 404 au lieu de 413.5 |

Quant à la chaleur de formation, elle serait égale à $15 + 28 - 2 \times 7.7 = 27.6$, au lieu de 16.0. Donc, cette constitution est impossible. Mais comme nous avons pu déduire toujours la chaleur de combustion d'un composé de celle du corps immédiatement supérieur quand leurs constitutions étaient les mêmes et ne différaient que par $(CH^2)^n$, nous devons conclure que la constitution de l'éthylamine est totalement différente de celle de l'ammoniaque. C'est précisément ce que nous avons vu.

### CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DU CYANOGÈNE

Si l'on donne au cyanogène la formule rationnelle Az.C, en admettant que l'azote soit le centre d'attraction, on aura, en supposant $T = -3$ dans la formule générale (1)' :

| | Calculé. | Trouvé. (Berthelot) (1) | Combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|
| Az — C ... 94 + 3 × 12 = | 130 | 130.7<br>131.0 | 94 | — 36.7 |

La chaleur de formation justifie la constitution précédente, on a, en effet :

$$(Q + Q_1) = -3 \times 12 = -36$$

### CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

Si l'on admet la formule rationnelle $Az\langle{}^{C}_{H}$, on aura, en prenant encore l'azote comme centre d'attraction et supposant $T = -2$ dans la formule générale (1)' :

| | | Calculé. | Trouvé (Berthelot) (2). | Chaleur de combustion des éléments. | Δ |
|---|---|---|---|---|---|
| Az ⟨ C..... | 94 + 2 × 12 | | | | |
| Az ⟨ H..... | 34.5 + 2 × 1 | | | | |
| | 128.5 + 26 = | 154.5 | 154.2... 155.6 à 163.4 | 128.5 | — 25.7... — 27.1 à — 34.9 |

La chaleur de formation justifie la constitution précédente. On a, en effet :

$$Q + Q_1 = -2(12 + 1) = -26$$

qui est vérifié par les premières valeurs de Δ et par le nombre — 28.25, déduit par M. Berthelot de la transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique et en ammoniaque.

Tels sont les premiers exemples que nous pouvons citer pour montrer comment notre formule générale a pu s'appliquer depuis les composés les plus complexes jusqu'aux composés les plus simples.

---

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 5 avril 1880, p. 781, 261.3 pour $C^2Az^2$ (Th.)

(2) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 12 juillet 1880.

Prenons l'oxyde de carbone en second lieu. Si l'on admet la formule rationnelle O — C, que l'on regarde l'oxygène comme centre d'attraction et que l'on suppose $T = +2$, on aura, pour $(Q + Q_1)$ :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| O — C............ | $2 \times 12 =$ | $+24$ | $+25.7$ |

Pour calculer de même la chaleur de formation de l'acide carbonique, reportons-nous à l'acide formique, dont la formule rationnelle est $O^2 \langle {C \atop H^2}$.

Pour enlever l'unité de poids de carbone et d'hydrogène au centre d'attraction $O^2$, nous avons vu qu'il fallait accomplir un certain travail mesuré par un nombre de calories $T = +4$. Si nous considérons maintenant le composé $O^2 — C$, celui-ci diffère du précédent par $H^2$ en moins.

La force d'attraction qui maintiendra l'unité de poids en C deviendra donc double, puisqu'elle s'est accrue de celle qui, précédemment, se distribuait sur l'unité de poids en $H^2$. Donc, on aura ici $T = +8$. Par suite, la chaleur de formation de $O^2 — C$ sera égale à $8 \times 12 = 96$. L expérience a donné 94 pour l'acide carbonique.

Pour l'acide sulfureux, si nous admettons la formule rationnelle $S \langle {O \atop O}$ en regardant le soufre comme centre d'attraction et supposant ici $T = +2$, nous aurons pour la chaleur de formation :

| | | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| S ⟨ O......... | $2 \times 16$ | } = | $+64$ | $+69.0$ |
| S ⟨ O......... | $2 \times 16$ | | | |

à moins que l'on suppose qu'aucun des 3 atomes ne jouant de rôle prépondérant, ils soient symétriquement placés autour d'un centre virtuel d'attraction, auquel cas, en faisant $T = +1$, on aura :

| | | |
|---|---|---|
| S......... | $1 \times 32$ | } = $+64$ |
| O........ | $1 \times 16$ | |
| O........ | $1 \times 16$ | |

La différence entre le nombre calculé et le nombre trouvé s'expliquerait facilement par a chaleur que dégage le soufre dans ses divers états allotropiques et par certaines corrections que l'on n'avait pas introduites avant M. Berthelot. Voici, en effet, les nombres des différents expérimentateurs pour la combustion de 16 grammes de soufre (1) :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Dulong........ | 41.6; | Hess........... | 41.1; | (F.-S.)......... | 35.6; |
| Andrews...... | 36.9; | Thomsen...... | 35.54; | Berthelot...... | 34.63; |

Or, le soufre, dans ses différentes métamorphoses à l'état solide, dégage une certaine quantité de chaleur qui n'atteint pas, il est vrai, un dixième de grande calorie. Cette correction est donc sensiblement nulle, comme l'indique M. Berthelot. Mais en sera t-il de même de la métamorphose du soufre de l'état solide à cet état semi-fluide, semi-gazeux, qu'il doit prendre avant de se combiner avec l'oxygène?

Cette seconde métamorphose doit s'accompagner d'un dégagement de chaleur que l'on peut rationnellement regarder comme beaucoup plus grand que dans la première métamorphose. Il peut donc atteindre la valeur des grandes calories. Or, cette dernière correction n'a jamais été introduite.

Notre chiffre théorique 32.0 pour 16 grammes de soufre ou 64.0 pour la formation de $SO^2$ est donc justifié.

---

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 21 juin 1880, p. 1451.

Il nous sera tout aussi facile de calculer les chaleurs de formation de deux volumes de bioxyde et de protoxyde d'azote.

M. Berthelot a obtenu (1) — 21.6 pour la chaleur de formation du bioxyde d'azote AzO et — 20.6 pour celle du protoxyde $Az^2O$.

D'après ce dernier exemple, on voit que l'addition de Az dans AzO se fait avec dégagement de chaleur.

Il en est nécessairement ainsi de l'azote dans la formation du protoxyde ou du bioxyde d'azote. Mais comme le résultat final est une absorption de chaleur, on doit en conclure que la formation de $Az^2O$ et AzO s'effectue d'après les relations :

$$T \times 28 + T' \times 16$$
$$T \times 14 + T' \times 16$$

En prenant pour l'azote $T = +1$, dans le cas du protoxyde, et $T = +2$, dans le cas du bioxyde, on aura, en supposant $T' = -3$ pour l'oxygène, dans les deux cas :

$$28 - 3 \times 16 = -20$$

Ainsi donc, nous trouvons la même chaleur de formation pour 2 volumes de protoxyde et de bioxyde d'azote. C'est sensiblement ce que donne l'expérience : — 20.6, — 21.6.

Enfin, pour terminer par ce corps, le premier dont les physiciens ont mesuré la chaleur de formation. Si nous adoptons pour l'eau la formule rationnelle H.OH, et que, pour bien différencier les 2 atomes d'hydrogène, nous prenions l'un comme centre d'attraction, nous aurons, en supposant $T = +4$ :

| | Chaleur de formation. | | Calculé. | Trouvé. |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H<O .......... | $4 \times 16 = 64$ | } = | + 68 | + 69 |
| H<H .......... | $4 \times 1 = 4$ | | | |

En partant de cette simple hypothèse, que pour enlever un radical à un centre d'attraction, il faut accomplir un certain travail mesuré par un nombre de grandes calories proportionnel au poids moléculaire de ce radical, nous avons pu calculer les chaleurs de combustion et de formation de tous les composés organiques dont les synthèses chimiques nous permettaient de prévoir les formules rationnelles.

En résumé, la chaleur de formation est proportionnelle au poids moléculaire : $Q = pT$. Si le composé est formé comme dans l'éthylène de radicaux simples C, H, et qu'un atome de carbone joue le rôle de centre d'attraction, on aura $Q = (C + 4H).T$, la valeur de Q étant donnée par la seconde relation $Q = \Delta$, d'où l'on tire $T = \Delta : (C + 4H)$. Pour l'éthylène, nous avions $\Delta = -15.4$ et $C + 4H = 16$, d'où $T = -1$ sensiblement, qui, substitué dans l'équation fondamentale (1)′, nous a donné la chaleur de combustion 342 verifiée par l'expérience 341.4.

Nous avons eu les deux équations fondamentales (1) et (2). Nous pouvions ou bien éliminer T entre celles-ci, ou bien, comme dans l'analyse indéterminée, donner à T une valeur qui satisfit à (1) et vérifier ensuite qu'elle satisfaisait à (2). C'est cette dernière marche que nous avons suivie. Aucun arbitraire n'a donc présidé aux valeurs prises pour T, si ce n'est que nous avons pour la simplification des calculs remplacé ses valeurs par des entiers. Ce que les erreurs d'observation nous permettaient de faire.

---

(1) Berthelot. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 5 avril 1880, p. 782.

## ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 20 septembre.** — Sur les odeurs de Paris; par M. Henri Sainte-Claire Deville. — On n'a pas oublié les observations publiées par M. Chevreul sur l'*hygiène des cités* populeuses dans les *Mémoires de l'Académie des sciences*, tome XXIV, page 211 (1854), et d'autres Notes publiées depuis dans les *Comptes-rendus*, en 1856 et 1870. Dans celle du 19 septembre 1870, nous lisons ceci :

« Tout ce qui s'oppose à la pénétration de l'eau aérée, des pluies dans le sol, est contraire à la salubrité de ce sol.

Dans les rues pavées des villes, le fer qui se détache du fer des chevaux et des roues des voitures finit par gagner les *entres* des pavés et passe bientôt à l'état d'oxyde noir magnétique. Cet oxyde devient ainsi un obstacle à l'aération du sol inférieur.

Il est remarquable, d'après mes expériences, que le fer métallique qui est en contact avec de l'eau, des matières organiques et du sulfate de chaux, s'oxyde simplement, et qu'alors il ne se produit pas de protosulfure de fer. Mais il n'en est plus de même lorsque du sulfate de chaux dissous dans l'eau avec une matière organique se change en sulfure; si celui-ci rencontre un oxyde de fer, il se produit immédiatement du *sulfure de ce métal.* »

M. Henri Sainte-Claire Deville connaissait les travaux de M. Chevreul et il les rappelle dans sa Note ; il a voulu néanmoins, en trouvant l'occasion, soumettre à l'analyse la boue noire existant sous le pavé de Paris.

« Vers la fin du mois d'août dernier, dit-il, en passant par la rue Saint-Jacques, en face du n° 278, mon attention fut attirée par l'odeur qu'exhalait une tranchée de 1 mètre environ de profondeur. On en avait extrait 1 mètre cube ou 2 mètres cubes de cette terre noire, colorée par le sulfure ou l'oxydule de fer, dont M. Chevreul a depuis bien longtemps constaté et expliqué la formation.

Cette terre était imbibée d'eau, mais la boue n'était pas liquide. Elle avait en même temps l'odeur de l'hydrogène sulfuré et du gaz de l'éclairage.

J'en pris à la surface 3 kilogrammes environ, pour en faire l'analyse, et je vais en donner les résultats :

$2^{kgr}.350$ de la terre ont été introduits dans un flacon et mouillés avec 1 litre d'eau à peu près. On agitait fortement et l'on décantait le liquide avec la matière noire qu'il tenait en suspension et que l'on versait dans un autre flacon. Quand cette matière était déposée, on recommençait l'opération avec la même eau devenue limpide, jusqu'à ce qu'on eût introduit dans le second flacon tous les éléments légers ou noirs que l'on pouvait entraîner ou dissoudre.

Le liquide, chargé de sels et de matières solubles dans l'eau, a été séparé par filtration, et la boue noire, recueillie sur un filtre, séchée incomplétement, a été pesée pour être analysée à part.

L'eau de lavage était troublée par du sesquioxyde de fer ou du sous-sulfate provenant de l'oxydation du sulfure et de la suroxydation de l'oxydule de fer. Elle était sensiblement alcaline et contenait des sulfures, des hyposulfites, des sulfates, des chlorures, de la chaux, de la magnésie, de la soude, et des traces d'ammoniaque que l'ébullition avec la baryte ne rendait pas sensibles à l'odorat, mais qui agissait faiblement sur la teinture rouge de tournesol. L'excès d'alcali était saturé par des acides organiques, répandant une odeur acétique et butyrique, et une matière également acide, réduisant les sels d'argent et dont la combinaison avec la chaux ou l'argent était explosible, rappelant ainsi les propriétés des acétylures de M. Berthelot.

Le résidu de l'évaporation de cette eau à basse température pesait $13^{gr}.500$. Il contenait :

| | |
|---|---|
| Sulfate de chaux | 5gr.000 |
| Chaux | 2gr.386 |
| Magnésie | 0gr.200 |
| Sel marin | 0gr.392 |
| Potasse | 0gr.361 |
| Eau et matières organiques | 5gr.161 |
| | 13gr.500 |

La matière pulvérulente noire, pesant 0kgr.902, a été lavée par l'éther dans un appareil à digestion et à distillation continues. L'éther contenu dans le bouilleur a bientôt laissé déposer une grande quantité de cristaux jaune brun et brillants, peu solubles, car il a fallu plus de deux jours de traitement pour épuiser la matière. On a retiré de la solution éthérée :

| | |
|---|---|
| Soufre cristallisé et contenant une matière organique décomposable par la chaleur | 3gr.700 |
| Soufre cristallisé avec un peu de goudron et de naphtaline | 4gr.736 |
| Goudron de gaz ou coaltar | 1gr.640 |
| | 10gr.076 |

Les fuites de gaz de l'éclairage, estimées en moyenne au dixième du volume du gaz qui circule dans les tuyaux, y ont amené une partie du soufre, les hydrogènes carbonés et le goudron qu'on y rencontre si abondamment.

Ce goudron, ou coaltar, est une matière antiseptique par excellence, employée efficacement en chirurgie pour assainir les plaies et empêcher l'infection des hôpitaux. Son acide phénique arrête les fermentations et détruit les germes les plus dangereux.

En résumé, grâce aux fuites de gaz du sous-sol de Paris, celui-ci est assaini et ne peut exhaler aucune odeur dangereuse; c'est une faible odeur d'hydrogène sulfuré, qui n'est pas plus nuisible que l'atmosphère des eaux minérales sulfureuses, et une odeur de produits empyreumatiques, qui est aussi saine que l'atmosphère environnant les gazomètres de Paris, autour desquels on envoie respirer les enfants atteints de certaines affections épidémiques ou contagieuses, la coqueluche, par exemple.

Il n'en est pas de même des odeurs provenant des matières excrémentitielles que l'on constate malheureusement à Paris et aux environs de Paris. Elles sont nauséabondes, ce qui ne les rend pas, il est vrai, nécessairement nuisibles; mais elles peuvent emprunter à la source dont elles proviennent les germes auxquels on attribue aujourd'hui les maladies cholériformes et typhoïques, que l'on redoute de voir devenir endémiques à Paris, comme elles le sont depuis longtemps dans l'Inde.

Mon savant et illustre ami, M. Pasteur, nous donnera sans doute, avec des démonstrations rigoureuses, malgré le danger que de pareilles recherches font courir, la cause et peut-être les remèdes préventifs de ces redoutables fléaux; mais dès aujourd'hui, grâce à ses travaux, devenus classiques, nous pouvons fixer les conditions auxquelles il faut soumettre le transport et le traitement des matières excrémentitielles pour qu'elles cessent d être fétides et ne puissent devenir dangereuses pour la santé publique.

Les analyses que je publie aujourd'hui prouvent seulement que les odeurs de Paris provenant de la terre noire placée au-dessous des pavés ne peuvent en aucune manière être nuisibles, à cause des produits empyreumatiques et antiseptiques qu'y apporte constamment le gaz d'éclairage. »

— M. P. de Tchiatchef donne lecture de la Note suivante. (Extrait.) — « Je viens demander à l'Académie la permission de lui faire hommage d'un travail auquel j'ai donné le titre : *Espagne, Algérie et Tunisie. Lettres à Michel Chevalier*. C'est l'Algérie qui a été l'objet principal de mon voyage en Afrique, et j'ai essayé de tracer un tableau général, non-seulement de sa constitution physique, mais encore de ses conditions sociales et politiques, tandis que l'Espagne et la Tunisie ne figurent dans mon ouvrage que d'une manière accessoire, bien que ces deux pays m'aient fourni l'occasion de me livrer à plusieurs in-

téressantes recherches historiques et géographiques, comme, entre autres, celles qui ont pour objet l'exploitation en Espagne des mines d'argent par les Carthaginois et les Romains, les prodigieuses richesses métalliques que possédait cette péninsule d'après les témoignages des auteurs anciens, l'origine relativement récente du grand lac tunisien désigné par le nom de *la Goulette* et qui, d'après Edrisi, aurait été creusé de main d'homme, l'appréciation des causes de la disparition complète des restes de Carthage, la question si longuement agitée et non encore résolue relative à l'introduction des eaux du golfe de Gabès dans l'intérieur de la Tunisie, etc. »

— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie une Notice biographique de H.-A. Weddell, par M. Eugène Fournier, et lit le passage suivant :

« Les recherches quinologiques de Weddell contiennent encore un fait dont la grande valeur, chose singulière, nous paraît avoir été ignorée de son vivant et par lui-même. Nous lisons, en effet, dans l'*Histoire naturelle des Quinquinas*, qu'une même espèce de *Cinchona* a parfois deux sortes de fleurs : « Si les stigmates sont exserts, les anthères sont « presque sessiles dans le milieu du tube de la corolle; si, au contraire, les anthères éle« vées sur leurs filets apparaissent à la gorge de cette enveloppe, le style alors se trouve « réduit et les stigmates occupent la place qu'occupaient dans le cas précédent les an« thères. En un mot, le développement du style et celui des étamines sont constamment « en raison inverse l'un de l'autre. » Ne voit-on pas là comme la première ébauche des observations tant répétées depuis en Angleterre sur le dimorphisme floral? »

— Observations de la nouvelle planète Coggia (217), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'ouest), par M. G. Bigourdan, communiquées par M. l'amiral Mouchez.

— Sur une nouvelle expérience destinée à montrer le sens de la rotation imprimée par les corps à la lumière polarisée. Note de M. G. Govi.

— Étude sur les raies telluriques du spectre solaire (Observatoire de Nice). Note de M. L. Thollon, présentée par M. l'amiral Mouchez.

— Sur la machine à tunnels de Brunton. Note de M. Biver, présentée par M. Delesse.

— Lunette à double effet pour le pointage des canons à longues portées. Note de M. P. de Broca, présentée par M. l'amiral Mouchez.

— M. F. Garcin adresse une Note sur les pertes en fabrication dans l'industrie du vinaigre. (Extrait.) — « Les pertes en fabrication par les procédés allemands sont dues en partie à l'évaporation, et en majeure partie à la combustion de l'acide acétique par le *mycoderma*. Cette combustion peut être prouvée par la proportion d'acide carbonique existant dans les produits de la ventilation des appareils.

Les procédés allemands ne peuvent supporter la perte considérable à laquelle ils donnent lieu qu'à cause du bon marché relatif des mélanges d'eau et d'alcool par rapport au vin.

En s'appuyant sur les travaux de M. Pasteur, on peut appliquer son procédé aux alcools mouillés et éviter ainsi deux tiers ou trois quarts de la perte, tout en n'employant que les matières premières de plus bas prix. »

— M. Poupard adresse une Note relative au traitement des arbres fruitiers atteints par la gelée dans l'hiver de 1879-1880.

— Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — « L'ozone, tel qu'on le prépare habituellement, possède dans l'oxygène une si faible tension, 53 millimètres au plus, que les propriétés physiques de ce corps sont à peine connues et distinguées de celles de l'oxygène.

On sait les difficultés qu'a surmontées si habilement M. Soret pour déterminer la densité de l'ozone en opérant sur l'oxygène faiblement ozonisé.

Parmi les constantes physiques de ce corps, sa chaleur de formation a été obtenue avec précision par M. Berthelot, malgré l'état de dilution où il se trouve en sortant des appareils à effluve ordinaire.

La préparation d'un mélange très-riche en ozone est donc la première condition à remplir pour acquérir des notions nouvelles sur ce corps curieux. Nous avons établi précédemment que la transformation isomérique de l'oxyène soumis à l'effluve électrique obéit à des lois simples et que la proportion d'ozone ne croît que très-peu avec la pression pour chaque température, tandis qu'en passant de 20 degrés à — 55 degrés la proportion d'ozone quintuple. Soustrait à l'action des décharges électriques, le mélange d'oxygène et d'ozone cesse d'être un système homogène en équilibre ; malgré cela, le mélange se conserve sans altération appréciable pendant tout le temps qu'on maintient la température constante, si l'on opère au-dessous de 0 degré. Cette stabilité relative de l'ozone nous a permis de comprimer ce mélange et d'obtenir des tensions d'ozone de plusieurs atmosphères.

I. Comme il importe de préparer l'ozone destiné à ces essais sous la plus forte tension possible, il faut ozoniser l'oxygène à très-basse température. En conséquence, l'oxygène séjourne un quart d'heure dans un appareil à décharges alternatives, dont les tubes concentriques en verre mince sont plongés dans du chlorure de méthyle; puis, on le fait passer dans l'éprouvette terminée par un tube capillaire de l'appareil Cailletet. Ce réservoir, de 60 centimètres cubes environ, primitivement vide et maintenu à — 23 degrés, ne pouvant se remplir en une fois sous une pression voisine de 760 millimètres, est mis rapidement en communication cinq fois de suite avec l'appareil à effluve, dont la capacité ne peut surpasser 20 centimètres cubes. En une heure et quart, on parvient par ce procédé à remplir l'éprouvette d'un mélange d'oxygène et d'ozone très-chargé de ce dernier gaz.

L'éprouvette est alors retirée du chlorure de méthyle et séparée de l'appareil à effluve par un trait de lime : le gaz qu'elle contient est refoulé avec lenteur par du mercure refroidi à 0 degré dans le tube capillaire, maintenu à — 23 degrés.

Le mercure, qui transmet la pression de la presse hydraulique, n'appauvrit pas le mélange gazeux aussi vite qu'on pouvait le craindre; il se forme à la surface du métal un vernis solide qui limite rapidement l'action; l'échauffement du gaz pendant la compression est plus redoutable. Malgré ces difficultés, on parvient à augmenter la tension de l'ozone dans une forte proportion. Dès les premiers coups de piston, le tubé capillaire devient bleu d'azur; cette coloration s'accentue au fur et à mesure qu'on réduit le volume du gaz; et, si la tension de l'ozone est amenée par la compression à être de plusieurs atmosphères, le gaz est bleu indigo et le ménisque de mercure, vu à travers le gaz, est alors bleu d'acier. La couleur bleue du gaz devient moins intense et le mercure reprend son aspect métallique habituel lorsqu'on diminue la tension de l'ozone.

II. Le mélange précédent contient assez d'ozone pour qu'on observe un épais brouillard blanc au moment de la détente qui succède à une compression de 75 atmosphères. Il n'est donc par besoin de comprimer l'oxygène ozonisé autant que l'oxygène pur (300 atmosphères) pour qu'une brusque détente détermine la formation momentanée d'un brouillard, signe certain d'une liquéfaction ou même d'une solidification. Une étude comparative entre les mélanges d'oxygène et d'ozone, et ceux d'oxygène et d'acide carbonique montre que, dans des conditions bien comparables, la détente doit être sensiblement plus forte avec l'ozone qu'avec l'acide carbonique pour que l'on commence à apercevoir un brouillard. L'ozone serait donc un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique.

III. Le mélange d'oxygène et d'ozone, contenant un gaz explosif, doit toujours être comprimé avec lenteur et refroidi; car, si l'on ne satisfait pas à ces conditions, l'ozone se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière, et l'on a une forte détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre. M. Berthelot a établi que la transformation de l'oxygène en ozone absorbe $14^{cal}.8$ par équivalent ($O^3 = 24$ grammes); l'ozone vient donc se placer à côté des gaz explosifs. Nos expériences établissent que, comme eux, ce corps est susceptible d'une brusque décomposition.

IV. On peut aussi observer une partie de ces faits nouveaux en comprimant l'oxygène qui a traversé lentement à la température ordinaire un appareil à effluve; car, si l'on

comprime rapidement ce gaz dans un tube capillaire placé dans de l'eau à 25 degrés, on détruit souvent l'ozone avec explosion ; mais si ce même gaz est refroidi à — 23 degrés, l'ozone qu'il contient peut être amené à une tension de 10 atmosphères et peut être conservé des heures dans ces conditions de température et de pression, si le gaz est séparé du mercure par une colonne d'acide sulfurique. On constate alors presque aussi nettement que dans l'expérience précédente, plus difficile à réaliser, que l'ozone est un gaz d'un beau bleu azur, car sa couleur est assez intense, quand on décuple sa densité, pour que nous ayons pu la voir dans un tube de $0^{m}.001$ de diamètre intérieur, alors que nous opérions dans une salle très-peu éclairée du laboratoire de l'École normale.

V. Il est donc établi que l'ozone sous une forte tension est un gaz coloré; mais en est-il de même de l'ozone à la tension de quelques millimètres? La couleur bleue caractérise l'ozone aussi sûrement que son odeur, car, pour toutes les tensions, on la retrouve en examinant le gaz sous une épaisseur suffisante. Il suffit, pour la rendre manifeste, d'interposer entre l'œil et une surface blanche un tube de 1 mètre de long, traversé par le courant d'oxygène qui a passé dans l'appareil à effluve de M. Berthelot. La couleur que possède alors le gaz rappelle la couleur bleue du ciel; ce bleu est plus ou moins foncé, suivant que l'oxygène a séjourné plus ou moins longtemps dans l'appareil à effluve et qu'il est, par suite, plus ou moins riche en ozone. Dès qu'on interrompt l'effluve, la coloration bleue disparaît, l'oxygène ozonisé étant remplacé par de l'oxygène pur. »

**Séance du 27 septembre.** — Sur la non-récidive de l'affection charbonneuse; par M. Pasteur, avec la collaboration de M. Chamberland (1).

— Sur les résultats obtenus par M. Roudaire, dans son exploration des chotts tunisiens et algériens. Note de M. de Lesseps. — « Les conclusions du commandant Roudaire sont complétement favorables à la facilité du remplissage des bassins situés entre le golfe de Gabès et la ligne projetée du chemin de fer de Biskra à Tuggurt. Ces bassins pourront créer utilement une mer intérieure de 400 kilomètres de longueur et de 1600 kilomètres de circonférence. »

— Manomètre à tension de vapeur pour analyser les liquides et mesurer les pressions. Note de M. L. Perrier, présentée par M. Wurtz.

— M. Ch. Brame adresse une Note intitulée : *Cristallogénie : soufre, phosphore.*

— Sur une propriété de la fonction de Poisson et sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre. Note de M. Ph. Gilbert.

— Sur la théorie des sinus des ordres supérieurs. Extrait d'une lettre de M. J. Farkas à M. Yvon-Villarceau.

— Sur l'inventeur des lunettes binoculaires. Note de M. G. Govi. — « On avait admis jusqu'ici que le Père Antoine-Marie Schyrle de Rheita, capucin de Bohême, né en 1597 (environ), mort à Ravenne en 1660, avait proposé, le premier, l'emploi des lunettes binoculaires. Cette invention se trouve indiquée dans un Traité de lui, qui porte le titre assez étrange d'*Oculus Enoch et Eliæ*, et qui a paru, à Anvers, en 1645. Un autre capucin, le Père Chérubin, d'Orléans, perfectionna l'idée du Père de Rheita et publia là-dessus un volume orné de très-belles gravures, intitulé : *La Vision parfaite*, Paris, 1677, in-folio, où il décrit les lunettes binoculaires qu'il avait construites lui-même, et il en fait ressortir tous les avantages.

Mais voici que, en cherchant dans les papiers de Peiresc, qui sont à la Bibliothèque nationale, je viens d'y rencontrer un document imprimé qui enlève irrévocablement au capucin de Bohême la priorité de l'invention pour la donner à un nommé D. Chorez, lunetier, « à Paris, en l'isle Nostre-Dame, à l'enseigne *Du Compas.* »

Le volume n° 9531 du fonds français (*Correspondance de Peiresc*) contient, en effet (feuillet 281), un placard imprimé annonçant :

(1) Voir la même communication à la séance de l'Académie de médecine, p. 1195.

« Les admirables lvnettes d'approche réduite (*sic*) en petit volvme avec levr vray vsage, et levr (*sic*) vtilitez preferable aux grandes, et le moyen de les accomoder à l'endroit des deux yeux, le tout mis en pratique, ainsi qu'elles sont représentées par ces figures suivantes, et dédié au Roy, l'an 1625. Par D. Chorez. »

« AV ROY.

Sire,

Il y a pres de cinq ans que ie receu l'honneur de presenter à vostre Majesté les premices de mon trauail, en ce qui est communément appellé Lunettes d'approche, et voyant que vostre Maiesté en auait fait cas : Encore qu'elles ne fussent en la perfection qu'elles sont à présent. I'ai creu estre obligé doublement à desdier à vostre Maiesté, ce que i'ay depuis obserué estre necessaire pour iouyr du plaisir que l'on en peut receuoir, les ayant mise en pratique, telles que leurs figures les represente cy-dessous : Esperant que vostre Maiesté ne desdaignera de voir la preuue de ce qui est propose de leur vray vsage, par celuy qui est de vostre Maiesté, le tres-humble et tres-obeyssant seruiteur et subiect, D. Chorez. »

Suivent ici les figures gravées sur cuivre, parmi lesquelles on voit une *lunette binoculaire*, etc., etc.

Nous ne pouvons insérer tous les documents reproduits par M. Govi, qui termine par cette conclusion :

« Il est donc prouvé incontestablement que, dès l'année 1625, un lunetier nommé D. Chorez avait construit et présenté au roi des lunettes binoculaires, ce qui enlève toute priorité au Père de Rheita, arrivé quand l'invention de Chorez était déjà depuis vingt ans entre les mains de tout le monde. »

Pends-toi, Moigno!

— Sur la difficulté d'absorption et les effets locaux du venin du Bothrops jararaca. Note de MM. Couty et de Lacerda, présentée par M. Vulpian.

— Étude sur les vertébrés dans l'ordre des Ophidiens. Note de M. A.-T. de Rochebrune.

— Sur l'embryon de la Bitharzie. Note de M. J. Chatin.

— Recherches sur la présence de micrococcus dans l'oreille malade. Considérations sur le rôle des microbes, dans le furoncle auriculaire et la furonculose générale; applications thérapeutiques. Note de M. Loevenberg, présentée par M. Marey. — « Le point de départ de mes recherches était une découverte récente de M. Pasteur, qui a constaté la présence d'un microbe dans le furoncle. J'ai retrouvé le même micro-organisme dans le furoncle du conduit auditif. Si le premier furoncle d'une série résulte de l'immigration d'un microbe provenant de l'air ou des eaux, je pense que la désolante multiplication de ces petits abcès qui empoisonne la vie de certaines personnes est due à ce que j'appellerai l'*autocontagion*. A mon sens, une fois le furoncle ouvert, le pus se répand à la surface cutanée en charriant les microbes spéciaux. Ceux-ci peuvent immigrer dans un ou plusieurs follicules pilo-sébacés et provoquer ainsi un ou plusieurs nouveaux furoncles, et ainsi de suite. Mon Mémoire contient plusieurs faits à l'appui de cette hypothèse. Mais, si nous l'admettons, nous devons également admettre que la contagion peut s'opérer d'individu à individu, et je pense, en effet, que le furoncle est *contagieux*.

Conformément à cette manière de voir, je pratique le *traitement* suivant : Je fends le furoncle, et celui du conduit auditif en particulier, dans toute son épaisseur (après pulvérisation réfrigérante), et j'emploie ensuite des bains locaux ou lotions avec des solutions d'acide thymique ou borique, ou bien je saupoudre avec ce dernier acide en poudre impalpable.

Quant à la *furonculose générale*, je me sers de lotions avec des solutions d'acide borique, appliquées au corps entier, dans le but d'empêcher la formation de nouveaux clous; j'ai obtenu ce résultat dans l'unique cas que j'ai pu soigner ainsi jusqu'ici, mais il faudra évidemment des observations nombreuses pour décider de la valeur de ma manière de voir et d'agir.

Quant aux microbes que j'ai trouvés dans d'*autres maladies de l'oreille*, j'insiste surtout

sur le fait que, dans les cas d'otorrhée, où le nettoyage de l'oreille avait été négligé, et surtout lorsqu'il y avait fétidité, j'ai toujours trouvé des micrococcus en quantité énorme; si nous considérons que, dans l'immense majorité des cas, le pus provient des profondeurs de la caisse du tympan et même de l'apophyse mastoïde, l'importance de cette observation n'échappera à personne.

Partout où il y avait eu emploi prolongé d'émollients, surtout de *cataplasmes*, tous les débris (épidermiques et autres) retirés de l'oreille étaient entourés d'une zone concentrique de micrococcus. Peut-être y a-t-il là l'explication de l'effet souvent destructif pour l'oreille de l'usage prolongé des cataplasmes? Nous savons d'ailleurs, qu'on observe souvent des furoncles après un usage longtemps continué de cette médication extérieure. »

**Séance du 4 octobre.** — M. F. Perrier fait hommage à l'Académie de deux exemplaires du troisième fascicule du tome XI du *Mémorial du Dépôt de la guerre*. — « Ce troisième fascicule contient le compte-rendu des déterminations de longitudes, latitudes et azimuts terrestres, en Afrique, faites sous sa direction, avec la collaboration de MM. les capitaines Bassot et Defforges, aux quatre stations de Géryville, Laghouat, Biskra et Carthage, pendant les années 1877 et 1878, ainsi que la description des instruments et des méthodes dont on a fait usage, et qui ont déjà fait l'objet de plusieurs communications antérieures par MM. Lœwy, Stephan et Perrier. »

— Exploration militaire et géographique de la région comprise entre le haut Sénégal et le Niger. Note de M. F. Perrier. — Une grande expédition, à la fois militaire et géographique, vient d'être organisée en France; elle a pour but de relier d'une manière définitive, par une voie ferrée, nos possessions françaises du Sénégal, avec le bassin du Niger, et par suite avec le Soudan. Il s'agit, comme on le voit, d'amener vers la côte le commerce intérieur de l'Afrique centrale, d'ouvrir un immense débouché aux produits de notre industrie et de faire pénétrer la civilisation dans ces régions lointaines, en y créant ou utilisant des voies de communication rapides, toujours praticables et sûres.

C'est le ministère de la marine qui a conçu le projet de cette vaste entreprise, qui en a préparé les voies et moyens, et qui est chargé d'en poursuivre l'exécution, avec les ressources que le Parlement français a déjà mises ou mettra généreusement à sa disposition. »

— Ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans l'épi du *Lepturus subulatus*; par M. A. Trécul.

— M. de Lesseps fait hommage à l'Académie de la collection du *Bulletin bimensuel du canal interocéanique*, du 1er septembre 1879 jusqu'au 1er de ce mois.

« Cette publication, dit M. de Lesseps, rédigée par M. Henry Bionne, ancien officier de marine, docteur en médecine et en droit, contient les renseignements scientifiques qui peuvent se rattacher aux études et aux travaux du canal de Panama. Nous continuerons à y insérer toutes les observations qui nous paraîtront devoir intéresser la science.

Au moment où mon entreprise va passer de l'état de projet à la période d'exécution, je me félicite de donner à mes confrères la première nouvelle de l'organisation d'un syndicat formé par les principaux établissements financiers des États-Unis d'Amérique et de l'Europe. Ainsi se réalise la prédiction d'un des plus forts capitalistes d'Amsterdam, qui annonçait dernièrement, pour la réalisation du canal interocéanique, la fructueuse et bienfaisante alliance de la science et du capital. »

— Sur l'utilisation des cristaux des chambres de plomb. Note de MM. Ch. Girard et A. Pabst.

L'application des cristaux des chambres de plomb (1) à l'industrie est longtemps restée

(1) Les cristaux des chambres de plomb, considérés comme de l'acide nitroso-sulfurique, ont été l'objet de beaucoup de recherches. On trouvera une analyse complète de ces travaux dans le Traité de MM. Lunge et Naville, publié par G. Masson, tome 1er, p. 266, chapitre X, Condensation des gaz nitreux. Dr Q.

limitée à la décoloration de la soie; leur emploi dans les réactions chimiques du laboratoire a été indiqué par M. Stenhouse pour obtenir les phénols nitrosés, par exemple la dinitrosoorcine.

L'introduction des dérivés diazoïques dans la fabrication des matières colorantes devait conduire à une méthode facile de préparation de ces corps, qui s'obtiennent par l'action de l'acide nitreux; ou d'un nitrite avec un acide, sur une amine aromatique primaire. Les nitrites étant difficiles à fabriquer, surtout dans les pays où l'alcool est grevé de droits, nous avons pensé que les cristaux des chambres de plomb offriraient une source abondante et économique d'acide nitreux, et nous avons pu préparer en grand les corps diazoïques, l'amidoazobenzol et la nitroalizarine, en faisant réagir l'acide nitrosulfurique sur les dérivés amidés correspondants, ou bien l'aniline et l'alizarine. Mais on sait que ces cristaux sont décomposés par l'eau en acide sulfurique et acide nitreux, lequel est ensuite décomposé en acide nitrique et bioxyde d'azote; on ne peut donc les employer qu'en présence d'une quantité d'acide sulfurique ou nitrique suffisante pour empêcher cette décomposition.

L'excès d'acide nitrique était à rejeter, puisque, à cette concentration, il agit surtout en donnant des dérivés nitrés ou en oxydant les produits. Aussi, nous avons choisi l'acide sulfurique d'une concentration déterminée. Mais nous avons constaté que, en opérant avec les dérivés méthylés ou les amines du toluène et du xylène, les cristaux brûlaient les groupes méthyliques, et que nous obtenions des produits d'oxydation; nous avons dû recourir aux bromure et chlorure de nitrosyle. La préparation de ce dernier corps avait été indiquée par M. Tilden, en condensant les vapeurs de l'eau régale dans l'acide sulfurique et chauffant la solution avec du sel marin. Nous avons simplifié ce mode de préparation, en partant des cristaux des chambres de plomb, obtenus industriellement par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique, ou dans la fabrication un peu modifiée de l'acide sulfurique; les cristaux sont mélangés avec du chlorure de sodium dans un appareil en fonte, et le chlorure de nitrosyle qui se dégage est dirigé dans la solution chlorhydrique refroidie de diméthylaniline, par exemple, pour obtenir la nitrosodyméthylaniline. En opérant avec un excès d'acide sulfurique, nous avons constaté que, suivant la concentration et la température de la réaction, nous obtenions les produits recherchés, ou bien des produits d'oxydation de ces corps. En effet, l'acide sulfurique agit comme dissolvant, et en même temps comme agent de substitution, en donnant des dérivés sulfoconjugués; l'élévation de température qui résulte, d'une part, de la combinaison; d'autre part, de l'absorption, par l'acide sulfurique excédant, de l'eau formée dans cette combinaison, est suffisante pour déterminer une action oxydante de la part du dérivé nitreux. On se trouve donc dans les conditions générales où les acides nitreux et nitrique agissent comme oxydants.

Nous avons alors pensé que l'application d'un tel mélange à l'oxydation des produits sulfurés, gras et aromatiques, devait complétement les détruire; c'est ce que l'expérience a démontré pleinement. En faisant passer les gaz qui s'échappent soit dans la dessiccation des matières des vidanges, soit dans la transformation en sulfate de l'ammoniaque qui en provient, soit dans la carbonisation des matières animales par la calcination ou sous l'influence de l'acide sulfurique, nous avons pu oxyder et détruire complétement les produits odorants. Ces gaz se composent, comme on le sait, de produits entraînés mécaniquement par l'air chaud ou par la vapeur à l'état vésiculaire, et sont surtout formés d'indol et de scatol, de mercaptans et de cyanures ou isocyanures gras et aromatiques. Les égouts entraînant une quantité considérable de vidanges et communiquant avec les fosses d'aisances, nous avons pu constater, dans les gaz qu'ils entraînent, la présence d'une certaine quantité de ces corps. La difficulté de se procurer une grande quantité de ces gaz et de pouvoir doser la proportion des divers produits qu'ils renferment nous empêche de donner encore des indications plus précises. Nous espérons pouvoir bientôt communiquer à l'Académie le résultat de nos recherches. »

— Observations de la comète Faye, faites à l'Observatoire de Florence-Arcetri; par M. Tempel. Note présentée par M. Lœwy. — M. Tempel a retrouvé la comète de Faye le

11 août; mais elle était, à cette époque, trop faible pour pouvoir être observée. Plus tard, l'éclat de la Lune a empêché toute observation. Ce n'est que le 25 août qu'elle a pu être comparée à plusieurs étoiles; mais elle était, dans cette soirée, très-petite et très-peu lumineuse, à cause du crépuscule, de la lumière de la Lune et du mauvais état de l'atmosphère. Les journées suivantes, bien que petite, elle était assez brillante pour pouvoir être facilement observée.

— Sur quelques questions thermométriques. Note de M. J.-M. Crafts, présentée par M. Friedel. — C'est une réponse aux revendications de M. Pernet, et, en même temps, une discussion sur son travail très-intéressant auquel M. Crafts rend complétement justice, tout en n'étant pas d'accord avec lui sur tous les points.

— Sur la décomposition des sels par les liquides. Note de M. A. Ditte. — « J'ai montré dans plusieurs Mémoires que la décomposition d'un sel par l'eau s'effectue suivant des lois tout à fait analogues à celles qui régissent la dissociation des corps par l'action de la chaleur, ou plutôt que ces dernières, telles que M. H. Sainte-Claire Deville les a formulées, sont entièrement applicables aux phénomènes de dissociation par l'eau. J'ai également établi que la présence d'un sel ou d'un acide étranger, sans action sur le sel qui se décompose, ne trouble pas plus la réaction que ne le fait la présence d'un gaz étranger dans une enceinte où se dissocie un corps, tel que le carbonate de chaux, par exemple, c'est-à-dire que la dissociation d'un sel par une dissolution aqueuse, saline ou acide, s'effectue suivant les mêmes lois que la décomposition par l'eau pure. Les lois de la dissociation par voie de dissolution sont les mêmes, quel que soit le liquide décomposant. Prenons comme exemple l'oxychlorure de calcium. Ce composé s'obtient aisément par l'action d'un lait de chaux sur une dissolution concentrée et chaude de chlorure de calcium; la liqueur filtrée donne par refroidissement de belles aiguilles présentant la composition :

$$3\,CaO, CaCl, 16\,HO$$

L'eau les décompose en dissolvant le chlorure. A mesure qu'on en ajoute davantage, on voit les cristaux disparaître, en même temps qu'il se dépose lentement, au fond du vase, une couche de chaux hydratée en poudre très-ténue; mais la décomposition cesse dès que, à la température de 10 degrés, par exemple, la liqueur contient par litre 85 grammes de chlorure de calcium; elle dissout alors l'oxychlorure sans le décomposer. Si donc on introduit un lait de chaux dans une dissolution de chlorure de calcium, on comprend que la base se conduira d'une façon bien différente, selon qu'elle trouvera dans la liqueur telle ou telle proportion de chlorure. Ainsi, à 10 degrés, elle sera sans action, si cette proportion n'atteint pas 85 grammes par litre; mais, si cette limite est dépassée, la chaux s'emparera de ce sel, de manière à n'en laisser que 85 grammes à l'état de liberté; elle transformera le reste en oxychlorure, qui se dissoudra à raison de 11 grammes environ par litre et qui se déposera une fois la liqueur saturée.

L'alcool se comporte comme l'eau. Il décompose l'oxychlorure, du chlorure de calcium se dissout, de la chaux se dépose, tant que, à la température de 17 degrés, 1 litre de liqueur ne renferme pas 130 grammes environ de chlorure de calcium. Une telle dissolution n'a plus d'autre effet sur l'oxychlorure que de le dissoudre jusqu'à en être saturée. Si l'on ajoute à cette liqueur de la chaux, elle n'a aucune influence; du chlorure de calcium, il se dissout tout simplement; mais l'addition d'alcool détermine une décomposition nouvelle du sel double, et celle-ci ne s'arrête qu'après la destruction totale de ce composé ou le retour de la liqueur au titre de 130 grammes par litre de chlorure de calcium.

Si, d'autre part, prenant une solution de chlorure de calcium saturée à 17 degrés, on lui ajoute de la chaux, on constate que le titre de la dissolution s'abaisse. La chaux absorbe le chlorure, se combine avec lui, jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans 1 litre d'alcool que 130 grammes de chlorure libre, puis la réaction s'arrête. On retrouve bien, on le voit, la même composition limite de la liqueur, soit qu'on décompose par l'alcool pur l'oxychlorure de calcium, soit qu'on introduise un excès de chaux dans de l'alcool saturé de chlorure de calcium.

Ainsi, la chaux, l'alcool et l'oxychlorure sont en équilibre relatif dans une liqueur ren-

fermant, à 17 degrés, 130 grammes de chlorure de calcium par litre d'alcool. Si cette quantité diminue, l'alcool décompose de l'oxychlorure, jusqu'à ramener la liqueur à ce titre; si, au contraire, la dose de chlorure de calcium augmente, la chaux en excès le transforme en oxychlorure, de manière à n'en laisser que 130 grammes à l'état de liberté.

L'alcool butylique, l'alcool amylique, l'alcool propylique, l'éther, etc., se comportent de même. On observe les mêmes phénomènes avec d'autres composés, tels que le chlorure double de magnésium et de potassium, par exemple.

Les lois de la dissociation par la chaleur, qui s'appliquent à la décomposition des sels par l'eau pure et par les dissolutions salines ou acides, s'appliquent donc encore à la décomposition par les alcools. Il ne paraît pas téméraire de penser qu'elles régissent, d'une manière générale, les décompositions des sels par voie humide, quel que soit d'ailleurs le dissolvant employé. »

— Sur l'action physiologique du *Conium maculatum* (grande ciguë). Note de M. Bochefontaine, présentée par M. Gosselin. — « L'action comparée de la grande ciguë et du curare peut se formuler ainsi : La ciguë peut agir comme le curare, mais elle produit, en outre, des effets physiologiques qu'on n'observe pas chez les animaux soumis à l'action du curare. »

— Dimorphisme floral et pétalodie staminale observés sur le *Convolvulus arvensis* (L.). Création artificielle de cette dernière monstruosité. Note de M. Ed. Heckel, présentée par M. A. Chatin.

**Séance du 11 octobre**. — Sur les expériences photophoniques du professeur Alexander Graham Bell et de M. Summer Tainter. — « L'événement de la séance, dit M. Stanislas Meunier, dans *La Nature*, est la présentation au public français de l'inventeur du photophone, M. Graham Bell, venu tout exprès des États-Unis. La présentation est faite par M. Dumas, avec cet art que l'illustre Secrétaire perpétuel sait si bien mettre à l'exposition des découvertes qui l'intéressent.

Tout le monde sait que le budget de l'instruction publique comprend le montant d'un prix de 50,000 francs destiné au plus grand progrès accompli dans le domaine de l'électricité. L'année dernière, la Commission ministérielle, chargée de dispenser la haute récompense, a jugé que nul n'en était plus digne que l'inventeur du téléphone, M. Graham Bell. Celui-ci, avisé de l'honneur dont il était l'objet, y a répondu, selon l'expression de M. Dumas, « de la manière la plus scientifique ». Il a inventé quelque chose de plus que le téléphone, on pourrait presque dire quelque chose de mieux : le photophone. Un des appareils de l'inventeur américain est placé sur le bureau de l'Académie, et, au nom de M. Bell, qui ne parle pas français, M. Antoine Breguet en expose le principe et les effets dans une communication écoutée avec le plus puissant intérêt. »

« M. Alexander Graham Bell, dont je suis en ce moment l'interprète, dit M. Breguet, a tenu à venir en personne, à Paris, afin d'exprimer toute sa gratitude à l'Académie des sciences, qui lui a décerné, cette année même, le prix Volta.

Par la même occasion, M. Bell est heureux de présenter à l'Académie les résultats de ses plus récentes recherches, entreprises avec la collaboration de M. Summer Tainter, sur une nouvelle branche de la téléphonie, à laquelle il a donné le nom de *photophonie*.

Les derniers travaux de M. Bell peuvent se diviser en deux parties distinctes : une invention et une découverte.

L'invention se rapporte à l'application, pour transmettre les sons au moyen d'un rayon lumineux, d'une propriété remarquable du sélénium, découverte, en 1872, par MM. May et Willoughby Smith, qui consiste en ce que, sous une de ses formes allotropiques, ce métalloïde présente une résistance plus faible au passage du courant électrique, lorsqu'il est exposé à la lumière, que s'il se trouve dans l'obscurité.

M. Bell eut l'idée de placer dans un même circuit un téléphone ordinaire, une pile et une surface de sélénium (façonnée d'une manière particulière), afin d'entendre dans le téléphone, pour ainsi dire, toutes les variations d'intensité d'un rayon de lumière projeté sur le sélénium.

Je le répète, c'est là l'invention; c'est le photophone, sur lequel nous reviendrons dans une prochaine séance, aussitôt que les appareils, attendus de jour en jour à Paris, seront arrivés de Washington et pourront être expérimentés.

Le phénomène nouveau découvert par M. Bell, et qui fait, en somme, l'objet principal de la présente Note, a déjà été constaté par plusieurs savants dans mon usine, où les instruments de M. Bell se trouvent actuellement installés, c'est que l'appareil transmet des sons musicaux par l'intermédiaire de rayons de lumière. »

M. Breguet développe, à l'aide d'une figure que nous ne pouvons reproduire, l'explication du phénomène et ajoute, en terminant :

« Dans tous ces phénomènes, il serait intéressant de savoir si c'est la lumière ou la chaleur qui se trouve en jeu. Sans vouloir encore rien affirmer sur ce point d'une manière absolue, M. Bell raconte seulement avoir placé, dans le faisceau lumineux, une dissolution d'alun, puis une dissolution d'iode. Dans le premier cas, les effets sonores étaient peu réduits en intensité; dans le second, on ne percevait presque plus aucun son.

Lorsque je télégraphiai, il y a une quinzaine de jours, à M. Bell, pour lui demander s'il ferait des expériences de photophonie à Paris, il me répondit : « Oui, certainement, si nous avons un beau soleil. » Quand je reçus sa visite, je lui proposai d'essayer de remplacer notre soleil d'octobre, si souvent couvert, par la lumière de l'arc voltaïque, ce qu'il n'avait jamais tenté de faire. Grâce à l'obligeant concours de M. Duboscq, nous sommes arrivés à obtenir de cette manière d'assez bons résultats. Aussi serai-je à même de rendre les membres de l'Académie, qui me feront l'honneur de venir dans mes ateliers, témoins des splendides expériences du professeur Graham Bell. »

— Sur le rôle du temps dans la formation des sels; par M. Berthelot. — *Conclusions :* « Les faits connus, lesquels embrassent tous les mélanges salins fondamentaux, au nombre de plusieurs centaines, étudiés par des méthodes dont la précision atteint souvent 1 millième des quantités soumises aux mesures, les faits connus, dis-je, établissent que cette période variable est excessivement courte et renfermée tout entière dans la brève durée de l'expérience calorimétrique. L'équilibre chimique, établi si rapidement dans les systèmes salins dissous, semble d'ailleurs corrélatif de la conductibilité électrolytique qui caractérise ces systèmes, comme je l'ai montré ailleurs. »

— Sur la pellagre en Italie. Note de M. Faye. — Appelé en Italie par le désir d'étudier la géologie comparée de la Terre et de la Lune, M. Faye a été frappé des ravages que la pellagre inflige aux populations lombarde et vénitienne, qui sont véritablement décimées. Partant d'observations qu'il avait faites bien antérieurement dans les Landes, M. Faye attribue le mal à l'alimentation par la *polenta*, c'est-à-dire par une bouillie qui n'a subi aucune fermentation, et il croit que le remède consisterait dans la substitution du pain levé à ce régime :

Voici la lettre qu'il a écrite à ce sujet au journal *L'Italie*, et que ce journal a bien voulu publier :

« Rome, le 24 septembre.

« Monsieur le Directeur,

« ..... A l'époque de mon séjour dans les Landes, la nourriture principale des pasteurs, des résiniers, des paysans en général était la *cruchade*, sorte de bouillie de millet tout à fait semblable à la *polenta*. La cruchade est assez agréable au goût. Les bergers y joignaient parfois un petit morceau de lard frit dans une toute petite poêle. Vous voyez que ce régime alimentaire était à peu près le même que celui des paysans d'une partie de l'Italie. Les conséquences aussi étaient les mêmes pour la santé générale, car la pellagre faisait alors d'assez nombreuses victimes.

« Faut-il attribuer la pellagre à l'usage du maïs avec lequel on fait la polenta? Non, puisque la cruchade se fait avec du millet. Doit-on en chercher la cause dans une altération quelconque de la farine de maïs et de millet? Cela me paraît bien peu probable, car

de la farine avariée, avec laquelle on pourrait peut-être faire un pain tolérable, ne donnerait, en fait de bouillie, qu'une chose impossible à avaler.

« Je suis porté à croire que la cruchade et la polenta n'ont qu'un défaut, mais un défaut capital, celui de ne pas avoir passé par une fermentation préalable. La digestion en est plus difficile que celle du pain levé; l'assimilation par nos organes de cette bouillie refroidie est moins complète, en sorte que, sur des individus, soumis d'ailleurs à de mauvaises conditions hygiéniques, il peut en résulter à la longue une affection particulière que l'usage habituel du pain levé ferait disparaître.

« En fait, les larges routes et les chemins de fer qui sillonnent aujourd'hui les Landes ont eu cela de particulier de faire abandonner la cruchade confectionnée à la maison. Depuis que le pain des boulangers l'a remplacée, la pellagre n'existe plus. Du moins, dans mon dernier voyage aux Landes, en 1870, n'ai-je pu me procurer de cruchade, dont j'aurais voulu manger en souvenir de ma jeunesse, et la pellagre m'a-t-elle paru parfaitement ignorée dans les régions où je l'avais rencontrée autrefois.

« L'introduction du levain dans le pain est un bienfait qui date des temps les plus reculés. Il faudrait y faire participer vos campagnes et réserver aux oiseaux le maïs ou le millet. Du pain levé, plus de polenta azyme, et il n'y aura plus de pellagre.

« Agréez, Monsieur le Directeur, etc. »

L'opinion de M. Faye provoque les protestations des médecins de l'Académie, et M. Bouillaud rappelle les faits qui ont démontré dans l'emploi du maïs altéré la seule cause de la pellagre.

— M. le Président annonce à l'Académie que, d'après les renseignements qui viennent de lui être fournis par M. Warren de la Rue, aujourd'hui présent à la séance, le nombre des éléments de la pile au chlorure d'argent que ce savant a fait construire s'élève maintenant à 2,500.

— Sur les équations algébriques. Note de M. E. West, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Tremblement de terre de Smyrne du 29 juillet 1880. Extrait d'un Mémoire adressé par M. le docteur Carpentin.

— Sur les effets produits par la culture de l'absinthe comme insectifuge et sur son application préventive contre le phylloxera. Note de M. Poirot. — « Je n'ai jamais vu, parmi les plantes d'absinthe qui couvrent d'immenses terrains de l'Amérique du Nord, ni mouches, ni fourmis, ni vers, ni insectes quelconques, et je pourrais ajouter ni scorpions, ni tarentules, ni serpents à sonnettes.

.... Je crois que le phylloxera ailé ne pourrait vivre longtemps à côté de plantes d'absinthe et que le phylloxera souterrain ne pourrait subir ses métamorphoses dans un terrain modifié par l'engrais d'absinthe.

L'absinthe, je viens d'en faire l'expérience, croît aussi facilement ici que dans le Nouveau-Monde, et la quantité de tiges dont on peut débarrasser la plante deux ou trois fois par an est considérable.

Les tiges, laissées sur le sol et recouvertes de terre, peuvent former un engrais suffisant pour fertiliser le sol et aider heureusement au rétablissement de la vigne. »

— M. de la Loyère adresse une Note relative à l'emploi des huiles provenant des calcaires bitumineux de Seyssel pour combattre le phylloxera.

— M. A. Guilloud, qui a, sans doute, du brome à vendre, adresse divers documents sur les essais faits par lui pour combattre le phylloxera au moyen du brome.

— Éphémérides de la comète *b* 1880 (suite), par M. G. Bigourdan, présentée par M. l'amiral Mouchez.

— Observations de la comète *d* 1880, par le même, communiquées par M. Mouchez.

— Sur la fonction résolvante de l'équation $x^m + px + q = 0$. Note de M. A. Pujet.

— Sur une classe très-étendue d'équations différentielles linéaires à coefficients ration-

nels dont la solution dépend de la quadrature d'un produit algébrique irrationnel. Note de M. Goeran Dillner, présentée par M. Hermite.

— Principes d'un calcul algébrique qui contient comme espèces particulières le calcul des quantités imaginaires et des quaternions. Note de M. Lipschitz. Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.

— Sur la partition des nombres. Note de M. David, présentée par M. Resal.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une Note par laquelle M. Ch. Cros rappelle qu'il a adressé à l'Académie, le 20 mai 1872, un Mémoire, publié en partie dans le journal *la Synthèse médicale* (août-novembre 1879), dans lequel il était conduit, par des considérations théoriques, à affirmer *a priori* les résultats d'expériences qui lui paraissent présenter une analogie remarquable avec celles qui viennent d'être communiquées à l'Académie, aujourd'hui même, par M. G. Bell. Il ajoute que, en tout cas, ces considérations ne seront peut-être pas inutiles pour expliquer ces expériences.

Voici le passage principal de ce Mémoire (1), auquel l'auteur fait allusion :

« § 26. — Pour concevoir les actions mécaniques réelles de la lumière sur la matière, il faut retourner les lois des actions de la matière sur la lumière, telles que les lois de réfraction, de réflexion, etc.

« Puisque la lumière, en passant d'un milieu dans un autre de densité différente (milieux séparés par une surface oblique à la direction des rayons), *subit* une déviation, on doit en conclure que, si le milieu *agit* sur elle, elle *réagit* sur le milieu. Le principe mécanique universel de la réaction me permet donc d'affirmer que :

« 1° La lumière tend à ramener la densité du milieu qu'elle traverse vers celle du milieu d'où elle sort ;

« 2° Elle tend à déplacer le corps transparent dans un sens opposé à la déviation qu'elle subit ;

« 3° Enfin, dans le fait de réflexion, le corps réfléchissant subit un recul.

« Voici quelles expériences je ferais sur ces lois, si j'en avais le loisir et les moyens :

« *A*. On ferait entrer, dans un tuyau renforçant une note de *n* vibrations à la seconde, un rayon lumineux interrompu et rétabli *n* fois par seconde. La raréfaction ou la condensation alternative du milieu gazeux pourrait peut-être faire parler le tuyau.

« La chaleur rayonnante sera une cause d'erreur à écarter ou à corriger.

« *B*. Un appareil, analogue à la balance de Coulomb, porterait, au lieu du disque de clinquant, une petite masse de forme commode en une substance transparente très-réfringente. Cette masse serait équilibrée à l'autre bout du levier. L'appareil étant bien immobile, placé dans l'obscurité et dans le vide, on ferait passer un rayon lumineux intense à travers la masse réfringente et l'on observerait s'il y a déplacement sensible.

« Il faut s'enquérir si la réflexion partielle à la surface du milieu réfringent ne fait pas obstacle à l'effet mécanique.

« *C*. Pour étudier le déplacement par réflexion, il faut remplacer la masse réfringente par un miroir léger, toujours dans le vide, à cause des résistances et des courants d'air.

« Ou encore on essayerait de faire vibrer une lame métallique bien polie ou une membrane argentée par une suite de *n* éclairs à la seconde, cette relation du nombre au temps étant donnée par le corps vibrant.

« Ces expériences, exécutées et réussies, feront très-justement un nom à leur auteur. Mais, je le répète, le principe universel de réaction permet d'affirmer les lois ci-dessus avant vérification expérimentale. »

— Étude de la distribution de la lumière dans le spectre solaire. Note de MM. J. Macé et W. Nicati, présentée par M. Vulpian.

---

(1) *La Synthèse médicale*, octobre 1879, p. 115.

— Formes vibratoires des pellicules circulaires de liquide saposaccharique. Note de M. C. Decharme.

— Sur la place que le bore occupe dans la série des corps simples. Note de M. Etard, présentée par M. Cahours. — « Pendant un certain temps, le borure et le borocarbure d'aluminium cristallisés ont été considérés comme du bore et classés à côté du carbone et du silicium, en raison de leur ressemblance extérieure avec le graphite et le diamant. Les recherches de MM. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville sur le bore graphitoïde et celles de W. Hampe sur le bore adamantin ont montré la véritable nature de ces corps, et le bore, exclu de la famille du carbone, n'a pu trouver de place dans la classification.

En m'appuyant sur l'atomicité du bore, qui passe de 3 à 5 d'après les combinaisons $Bo\,Cl^3$ et $Bo\,O\,Cl^3$, récemment découverte par Councler, j'ai pensé que le bore devait nécessairement faire partie du groupe du phosphore.

C'est ainsi que, par l'action du zinc éthyle sur l'éther borique, on obtient la triéthylborine, qui, par ses propriétés et sa composition, correspond de la manière la plus parfaite à la triéthylphosphine. En comparant une à une les propriétés du bore et des éléments de ce groupe, dans le *Dictionnaire de chimie* j'ai pu placer sans hésitation le bore en tête de la famille du vanadium, très-voisine de celle du phosphore. On aurait ainsi les deux séries

Az, Ph, As, Sb, Bi, ...,
Bo, Va, Nb, Ta, ....

L'étroite parenté des éléments Va, Nb, Ta avec la famille du phosphore a été établie par les travaux de MM. Deville et Troost pour le niobium et le tantale, et par M. Roscoë pour le vanadium. Ces corps, comme le bore, donnent des chlorures et des oxychlorures volatils, dont la densité de vapeur a été prise. Etc., etc. »

— Sur le propylacétal et l'isobutylacétal. Note de M. J. de Girard, présentée par M. Wurtz.

A quatre heures un quart, l'Académie se forme en comité sécret.

---

# ACADÉMIE DE MÉDECINE

## SÉANCE DU 28 SEPTEMBRE

**Sur la non-récidive de l'affection charbonneuse, par M. Pasteur, avec la collaboration de M. Chamberland.** — M. Pasteur communique les résultats d'expériences qu'il a faites, sur la demande de M. le Ministre de l'agriculture, dans le but de porter un jugement sur la valeur du procédé de guérison du charbon des vaches imaginé par M. Louvrier (du Jura). Ce procédé consiste à maintenir l'animal à une température élevée par des frictions, des incisions à la peau dans lesquelles est introduit un liniment à la térébenthine, etc.

Une première expérience fut pratiquée, à la suite de laquelle une vache traitée par M. Louvrier a guéri et une vache non traitée a également guéri. Cette première expérience ne permettait pas de se prononcer sur la valeur du procédé de M. Louvrier.

De nouvelles expériences furent répétées l'année suivante; elles permirent d'arriver à cette conclusion qu'une première atteinte de la maladie préserve l'animal d'atteintes ultérieures, mais elles ont démontré de nouveau l'impossibilité de rien conclure touchant l'efficacité du remède Louvrier.

M. Pasteur fait ressortir l'importance de ces expériences au point de vue de la démonstration de la non-récidive du charbon.

Il rapproche ces résultats de ceux qu'il a obtenus récemment, sur des moutons, et qui

lui ont permis de conclure que les faits de la non-récidive du charbon s'appliquent aux moutons de races françaises comme aux vaches (1).

« Par mes Communications, dit M. Pasteur, sur le choléra des poules (9 février et 26 avril 1880), nous connaissions une maladie purulente parasitaire qui est susceptible de ne pas récidiver. Nous en avons maintenant un second exemple dans l'affection charbonneuse. Nous savons également que, dans le charbon comme dans le choléra, des inoculations qui ne tuent pas sont préventives, et qu'enfin, de même que dans le choléra, on peut sans doute prévenir à tous les degrés.

L'importance de ces résultats ne saurait échapper à personne, car la pathologie humaine nous en offre d'analogues, et ils tendent une fois de plus à rapprocher les maladies virulentes à parasites microscopiques des maladies virulentes dont la cause étiologique est encore inconnue. Rappelons que la non-récidive est, au moins pour un temps plus ou moins long, un caractère habituel des maladies virulentes proprement dites, et j'ai eu soin de faire remarquer antérieurement que les faits d'observation de vaccine humaine permettaient de conclure qu'on pouvait être vacciné à divers degrés et que peut-être on l'était rarement au maximum.

Et maintenant rapprochons des observations précédentes le fait que M. Chauveau vient de constater sur des moutons algériens dans une suite de Notes très-intéressantes. Après avoir démontré que la race des moutons algériens est moins apte à prendre le charbon que les moutons de races françaises (8 septembre 1879 et 14 et 28 juin 1880), l'éminent directeur de l'École vétérinaire de Lyon a fait voir que cette immunité devient plus marquée à la suite d'une première inoculation, quand celle-ci n'a pas entraîné la mort (19 juillet 1880). M. Chauveau est porté à croire que l'immunité relative des moutons algériens et son renforcement par inoculation préalable « sont dus à des matières nuisibles à la prolifération de la bactéridie », et, fort de cette opinion qui n'est pourtant qu'une vue préconçue sans appui dans l'expérience, M. Chauveau croit trouver dans les faits qu'il a observés une objection à l'explication que j'ai proposée de la non-récidive du *choléra des poules* et des maladies virulentes. Je ne puis me ranger à sa manière de voir, qui a déjà mis en défaut la sagacité de notre savant confrère M. Bouley. L'immunité relative des moutons algériens me paraît être, comme tous les faits du même ordre, un effet de constitution, de résistance vitale. Celle-ci s'oppose à la prolifération de la bactéridie, comme celle de la poule non refroidie s'y oppose, comme chez la poule encore cette même résistance vitale s'oppose à la prolifération mortelle des virus atténués du choléra des poules. Pas n'est besoin, comme le pense M. Chauveau, d'invoquer l'existence de matières nuisibles à la vie de la bactéridie. Certes, pour la poule, ce n'est pas vraisemblablement une matière nuisible à la vie de la bactéridie qui empêche celle-ci de proliférer, puisqu'il suffit de refroidir la poule pour qu'elle devienne charbonneuse. Et quant au fait du renforcement de l'immunité par de premières inoculations, ne se confond-il pas avec le fait de la non-récidive de l'affection charbonneuse et ne s'explique-t-il pas par la stérilité qu'amènent plus ou moins à leur suite, dans un même milieu, une ou plusieurs cultures successives d'un organisme microscopique. Loin de voir avec M. Chauveau, dans les faits relatifs aux moutons de l'Algérie, une objection à la théorie de la non-récidive des maladies virulentes, telle que je l'ai exposée dans mes Communications sur le choléra des poules, ils me paraissent en être une confirmation, car ces faits sont exactement du même ordre que ceux qui, à la suite de mes études sur le choléra des poules, ont provoqué ma manière de voir. Je n'abandonnerai pas facilement cette théorie de la non-récidive des maladies virulentes ; elle repose sur des observations qui lui sont pour ainsi dire adéquates, et elle satisfait l'esprit dans une question qui défiait jusqu'à l'hypothèse. Quel mystère, en effet, que celui de la non-récidive d'une maladie virulente ! Et combien plus ce mystère s'est accru lorsqu'il fut démontré que la non-récidive s'appliquait également à une maladie virulente parasitaire, le choléra des poules ! Tant que la

(1) Voir son Mémoire du 12 juillet 1880 (*Moniteur scientifique*, septembre, page 993, 465ᵉ livraison).

théorie que j'ai proposée de la non-récidive rendra compte des faits acquis, et, suivant moi, elle a toujours cette vertu, notamment par les observations mêmes de M. Chauveau, qu'elle eût pu prévoir et qu'elle a peut-être provoquées à l'insu de leur auteur, il sera sage, ainsi que je le disais récemment dans une Lettre à M. Dumas (1), séance du 9 août, de conserver et de tenter de fortifier cette théorie. Dans tous les cas, ces tentatives seules pourront devenir le critérium de son triomphe ou de sa faiblesse. »

M. Jules Guérin. — Je ne m'attendais pas à la bonne fortune de revoir aussitôt M. Pasteur parmi nous. Je ne m'étais donc pas préparé à prendre la parole aujourd'hui sur le fond des communications de notre éminent collègue. Cependant, ce qu'il vient de dire du charbon, de la vaccine et du choléra des poules, me donne l'occasion de lui rappeler la dernière invitation que j'avais eu l'honneur de lui adresser avant son départ, et à laquelle il a répondu que, n'ayant pas compris, il n'avait rien à répondre. C'était ma faute, sans doute, et, pour ne pas être exposé à priver l'Académie des explications de notre éminent collègue, je tâcherai, comme on dit vulgairement, de mettre les points sur les *i*.

Il y a trois points sur lesquels je demanderai des explications à M. Pasteur :

1° *Sur les relations de la vaccine avec la variole ;*

2° *Sur le vaccin du choléra des poules ;*

3° Et *sur la vaccination générale des maladies virulentes*, dont le vaccin du choléra des poules ne serait qu'un cas particulier, une application.

Dans une des dernières séances, avant son départ, M. Pasteur nous avait déclaré que nous ne connaissions rien ou pas grand'chose sur les relations de la vaccine avec la variole, qu'il fallait de nouvelles expériences pour établir ou l'identité ou la différence des deux virus. Je lui avais répondu que pour moi, pour bon nombre de nos collègues, la vaccine humaine c'était la *variole des animaux inoculée à l'homme et humanisée par la série de ses transmissions à l'homme*. M. Pasteur a nié qu'il en fût ainsi ; j'ai demandé ses preuves, ses observations, ses expériences : je les lui redemande aujourd'hui. Est-ce clair ?

M. Pasteur. — Je n'ai fait aucune négation de ce genre. Par ce que vient de dire M. Jules Guérin, il est sensible que ce qui lui tient au cœur, c'est que dans la séance du 29 juin, après qu'il eut fait une courte lecture sur les rapports de la vaccine avec la variole, M. le Président m'ayant demandé si je voulais répondre, je me bornai à dire : « *Non, monsieur le Président, je n'ai pas compris la communication de M. Jules Guérin.* »

Si M. Jules Guérin a pu croire que dans cette réponse il y avait une sorte de dédain pour ses paroles, il est dans l'erreur. J'étais parfaitement sincère et puisqu'il lui plaît de revenir sur ce débat, je vais prouver qu'en effet M. Jules Guérin a parlé d'une manière incompréhensible sur les rapports de la variole et de la vaccine. Voici comment il s'est exprimé sur ces rapports :

« La vaccine humaine est le produit de la variole des animaux (cowpox et horse-pox) inoculée à l'homme et humanisée par la succession de ses transmissions chez l'homme. » (P. 627, 29 juin 1880).

En bon français, cela signifie et il n'est pas besoin d'être clinicien pour s'en rendre compte :

La vaccine, c'est la vaccine.

Voilà ce qui m'a fait dire : Je ne comprends pas, et je répète que je ne comprends pas.

Avant d'aller plus loin, j'attendrai, de pied ferme, que M. J. Guérin ait éclairci cette logomachie.

M. Jules Guérin. — M. Pasteur n'a pas répondu à la seconde question que je lui ai posée. Qu'est-ce que la vaccine du choléra des poules ? Il est indispensable que nous soyons édifiés sur ce second point pour entreprendre l'examen de la doctrine générale de

---

(2) Voir *Moniteur scientifique*, septembre, p. 1013.

M. Pasteur. Encore une fois, je prie notre éminent collègue de nous donner cette explication.

M. Pasteur. — Je vous répondrai après que vous aurez éclairci votre phrase du 29 juin. — Vous avez déjà été fort indiscret lorsque vous avez qualifié d'*incorrecte* la réserve que j'ai gardée sur le vaccin du choléra des poules.

M. Jules Guérin. — Ce n'est pas moi qui ai qualifié de remède secret le procédé de vaccination tenu secret par M. Pasteur. J'ai dit, en effet, que cette manière de procéder n'était pas plus correcte que celle employée par M. Toussaint. Ce dernier l'a si bien compris que, dans la séance suivante, il est venu s'exécuter par l'intermédiaire de M. Bouley, et il nous a fait connaître son procédé de vaccine, sa méthode préventive contre le charbon des animaux. Je suis toutefois d'avis que, quel que soit le mérite exceptionnel de la découverte annoncée par M. Pasteur, il eût bien fait d'imiter M. Toussaint. Je n'admets pas, en effet, les motifs qu'il persiste à donner à ses réticences. S'il ne jugeait pas son invention assez sûre, assez parfaite pour la publier, il avait la ressource du pli cacheté pour s'en assurer la priorité, et il pouvait la perfectionner à son aise. Une manière de procéder différemment a beau avoir été employée par beaucoup de personnes, dans plusieurs Académies, j'affirme, moi, qu'elle est contraire à nos usages, à nos mœurs, à nos susceptibilités. Voyez, d'ailleurs, à quelles conséquences conduirait la manière de voir et de faire de M. Pasteur. Un auteur déclarerait avoir découvert une nouvelle méthode de traiter telle ou telle maladie. Après cette annonce, un autre ferait dans l'intervalle une véritable découverte sur le même sujet : l'auteur de la méthode tenue secrète pourrait profiter de la découverte de celui-ci. Mais il y a un inconvénient bien plus direct à la manière de faire de M. Pasteur. Sa grande position, son autorité légitime, ont donné à son annonce de la vaccine des poules un tel retentissement, une telle créance, que tout le monde a cru la découverte de notre collègue bien publiée, bien connue et parfaitement efficace. Ainsi, j'ai lu, dans un journal que je n'ai pas sous les yeux, que le ministre de l'agriculture et du commerce aurait adressé une circulaire aux Comités agricoles pour recommander les idées et les conseils de M. Pasteur, et annoncer sa découverte du vaccin des poules. Si bien qu'il y a quelque temps, une fermière de mon voisinage, dont la basse-cour a subi de grandes pertes, est venue me demander du vaccin pour empêcher le restant de ses poules de mourir.

M. Pasteur. — Le ministre n'a fait aucune circulaire de ce genre. C'est une erreur.

M. Jules Guérin. — L'article du journal et la demande de ma fermière n'en existent pas moins. Je m'engage à donner le titre du journal et le texte de la circulaire.

Quand il s'agit d'une découverte de l'importance de celle de M. Pasteur, il n'a pas le droit de la garder plus longtemps secrète. Je le prie donc derechef de nous en faire la confidence.

M. Pasteur. — Vous n'avez pas le droit de m'adresser cette question.

M. Jules Guérin. — Puisque M. Pasteur refuse de répondre à ma question, je répondrai à la sienne.

M. Pasteur prétend qu'en affirmant l'existence comme fait de la variole des animaux, j'ai confondu deux choses : un fait *objectif*, la variole humaine, avec un fait *subjectif*, une simple opinion, une hypothèse : la variole des animaux.

M. Pasteur vient de soulever une question de la plus haute importance, une question de pathologie générale et spéciale, pour laquelle je lui en demande bien pardon, il aurait été bon qu'il fût plus initié.

M. Pasteur. — Je suis ignorant. La clinique! la clinique!

M. Jules Guérin. — Je regrette que notre collègue traduise aussi mal mes paroles et surtout mes intentions. Ce n'est pas la première fois que cela lui arrive. Pour prévenir toute méprise ultérieure, je me fais un devoir de déclarer que je n'ai nullement eu l'intention de lui être désobligeant. J'ai pour sa personne, pour son caractère et son talent

la plus haute estime; et si mes paroles, dans le cours de cette discussion, pouvaient paraître en contradiction avec cette déclaration, je prie mon éminent collègue et l'Académie toute entière d'être convaincus que ce serait contre ma pensée et ma volonté. Je reviens à mes explications.

M. Pasteur ne veut pas que je considère le *cowpox* et le *horse-pox* comme la variole des animaux; que je dise la *variole des animaux* comme on dit la variole humaine; la variole humaine étant un fait *objectif*, la variole des animaux un fait *subjectif*, une simple opinion. Si je n'avais qu'à répondre à l'Académie, je me dispenserais peut-être de donner la démonstration, rendue nécessaire, d'une vérité méconnue par M. Pasteur; mais il faut que je lui répète, sans l'offenser, qu'il y a un langage, des habitudes, des notions qui existent depuis trois mille ans dans notre science, et auxquels il faut être initié pour comprendre et admettre la valeur de certaines appellations, de certaines démonstrations. Or, je suis précisément obligé d'avoir recours à ce langage, à ces notions, à ces méthodes scientifiques pour montrer comment s'est établie dans le cadre des maladies l'existence et la notion de la variole des animaux.

Un jour notre éminent collègue M. Bouley est venu annoncer à l'Académie qu'il était possible de produire du vrai vaccin avec toutes sortes de maladies, le *javard*, le *furoncle*, les *eaux aux jambes*, le *feu de Saint-Antoine*, etc., etc. Ce n'est pas lui qui est l'auteur de cette doctrine, elle régnait depuis la découverte de la vaccine. La maladie vaccinogène, pour tout le monde, pour Jenner lui-même, était un mythe. M. Bouley n'avait donc fait que confirmer par de nouvelles expériences l'ancienne doctrine de l'origine multiple de la vaccine. C'est alors qu'en vertu des principes immuables de la science, et, plus tard, par l'expérience directe, nous avons établi l'existence certaine de deux choses, l'existence de la variole des animaux comme entité morbide et l'existence de la vaccine comme produit du virus de cette maladie, inoculé à l'homme et humanisé par ses transmissions successives. Comment sommes-nous arrivés à ces deux solutions?

Nous avons employé, pour établir la première, exactement les mêmes méthodes, les mêmes procédés scientifiques que pour établir l'existence de la variole humaine elle-même; c'est-à-dire l'étude comparative de l'évolution de la maladie, de ses symptômes, de sa marche, de sa terminaison, de sa propriété contagieuse, et, par conséquent, de sa reproduction expérimentale.

De cette façon, nous lui avons reconnu une caractéristique, une forme et une appellation, aussi légitimement qu'on l'avait fait pour la variole humaine. En un mot, la variole des animaux a son existence propre, ses formes, ses propriétés et un nom particulier aussi légitimement que la variole humaine. Nous avons dit avec la même sûreté : le cowpox et le horse-pox sont la variole des animaux. On les a inoculés aux animaux comme on a inoculé la variole humaine à l'homme; on a produit, des deux parts, une affection pustuleuse avec un type, une forme, une marche, une propriété virulente, une transmissibilité égale des deux côtés; et pour prouver la différence entre les deux maladies, on a inoculé la variole de l'homme aux animaux et la variole des animaux à l'homme avec les résultats différentiels et spéciaux que la science connaît.

Voilà comment l'existence de la variole des animaux comme fait est aussi réelle, aussi positive, aussi objective que la variole humaine.

Ce point étant réglé, il reste à M. Pasteur à nous montrer comment nous nous trompons, comment l'Académie, comme la science, se sont trompées en acceptant ces conclusions.

M. Pasteur. — Je déclare ne pas mieux comprendre aujourd'hui que la première fois.

M. Jules Guérin. — Je ne parle pas ici pour M. Pasteur seul, mais pour l'Académie. Je crois avoir été compris de l'Académie. Mais pour en donner la preuve à M. Pasteur, je vais prier notre savant collègue, M. Bouley, bien connu par ses sympathies pour la personne et la doctrine de notre collègue, et non moins connu pour sa sagacité et sa sincérité, de nous déclarer si, oui ou non, il a bien saisi ce que je viens d'exposer au sujet de l'origine de la vaccine, et de la variole des animaux, et de la variole humaine.

M. Bouillaud. — Lorsque M. Pasteur et avant lui, comme il se plaît à le reconnaître, M. Da-

vaine posèrent en quelque sorte devant cette Académie la question des *bactéries*, des *bactéridies* et des *microbes* en général, je crus pouvoir dire que cette question était comme une sorte de *nouveau monde livré aux disputes des savants.* Il ne s'est encore écoulé que quelques années depuis cet *événement*, et déjà, en justification de ma facile prophétie, que de disputes, sans compter celle-ci, n'a-t-il pas soulevées ici et ailleurs, sans préjudice de celles qui suivront!

S'il ne s'agissait aujourd'hui que d'une simple dispute entre nos deux savants collègues MM. Pasteur et Jules Guérin, certes je me serais bien gardé de monter à cette tribune, et je me serais contenté d'assister au spectacle assurément, je ne dirai pas *rare*, mais intéressant, d'une telle joûte. Si donc je prends la parole, c'est parce qu'il est question de ces grands principes de médecine clinique, auxquels on ne saurait porter atteinte sans que les hommes blanchis, pour ainsi dire, dans ce noble métier, ne s'en émeuvent et ne doivent s'empresser de prendre part à leur défense.

Un de ces principes, c'est d'abord que les hommes blanchis dans la pratique de la médecine et de la chirurgie cliniques, les hommes dont les salles des hôpitaux sont les laboratoires, les amphithéâtres, et munis, d'ailleurs, de tous les moyens, de tous les procédés les plus perfectionnés d'observation et d'expérimentation ; un de ces principes, dis-je, c'est que de tels hommes possèdent seuls une compétence plénière dans le jugement des matières actuellement en discussion au sein de l'Académie. On a dit : *physica physicè demonstranda* et nous disons à notre tour : *Clinica clinicè demonstranda.*

Entre toutes ces matières, celle de la *vaccination* et de l'*inoculation* de la variole et autres maladies de la même famille, comme méthode préservatrice ou prophylaxique, est, sans contredit, l'une des plus graves, des plus capitales, et en même temps des plus laborieuses. Pour ne parler que de la vaccination en tant que méthode de préserver de la variole humaine, elle est laborieuse à ce point que, depuis sa découverte, un siècle s'est déjà passé sans que tous les problèmes dont elle se compose soient définitivement résolus, en dépit des immenses recherches dont ils ont été l'objet de la part des observateurs et des expérimentateurs les plus habiles et les plus compétents.

Ce serait donc, en vérité, être bien hardi que de venir proclamer ici, après quelques semaines, quelques mois, quelques années même, d'expériences plus ou moins nombreuses et bien pesées, sur le *charbon des animaux*, sur le *choléra des poules*, etc., que la *vaccination* de ces maladies en constitue le moyen assuré de préservation. Aussi, n'est-ce point là ce qu'a prétendu M. Pasteur, lui qui, à si juste raison, procède, dans la recherche de la vérité, avec cette prudence, cette précision et cette temporisation sans lesquelles nulle démonstration, vraiment digne de ce nom, ne saurait être acquise. Voilà pourquoi, sans doute, il n'a point encore cru convenable de notifier la méthode préservatrice dont il est possesseur. Voilà sans doute aussi pourquoi, dans les applications de ses *théories* à la médecine et à la chirurgie humaines et même vétérinaires, il n'a point négligé de consulter les hommes qui font profession de ces sciences éminemment expérimentales, ou d'en prendre quelques-uns pour collaborateurs.

Ce n'est pas qu'on ne puisse, à la rigueur, être *clinicien* ou *praticien* en médecine humaine ou vétérinaire sans en avoir le titre officiel ; mais il faut convenir que la chose n'est pas commune, et que c'est même une heureuse, belle et très-rare exception. Aussi est-il réellement glorieux pour notre illustre collègue M. Pasteur, de lutter, comme il le fait contre certains adversaires de l'ordre médical ou vétérinaire, qu'il a rencontrés sur son passage. S'il m'y trouve quelquefois moi-même, bien moins redoutable qu'eux, c'est qu'il m'est absolument impossible d'en agir autrement, ainsi qu'il m'arrive, en cette occasion, que je n'ai pas assurément fait naître.

Aussi ai-je hâte d'en finir, non toutefois sans ajouter quelques réflexions sur une condition de ce caractère si curieux de n'éprouver qu'une seule fois, en sa vie, certaines maladies contagieuses *spécifiques*, telles que la *variole* et cette espèce de *fièvre typhoïde*, dont une lésion déterminée des plaques de Peyer et des follicules isolés de l'intestin grêle (l'iléon en particulier) est une des conditions essentielles et constantes, pourvu toutefois qu'on les ait éprouvées à leur maximum d'intensité.

Cette condition, la voici, telle qu'elle s'est présentée si souvent à mon esprit, et telle que je l'ai cliniquement enseignée, mais non sans la soumettre à l'examen des observateurs les plus prudents.

1° Dans la variole, ce type des maladies fébriles continues contagieuses, dites virulentes, ce n'est qu'après trois ou quatre jours d'une fièvre continue que se manifeste l'éruption cutanée, qui en constitue le caractère *pathognomonique extérieur*. Or, lorsque cette éruption est confluente sur toute l'étendue de la peau et de certaines portions de membranes muqueuses, elle peut, par elle-même, entraîner la mort d'un bon nombre de malades. Dans le cas contraire, elle laisse à la place de ses pustules des cicatrices, consécutives à la destruction des parties de la peau qui en étaient le siége.

On conçoit aisément que, dans ces cas, l'éruption variolique ne puisse pas se renouveler, puisque l'élément cutané dans lequel elle avait son siége a cessé d'exister.

2° Dans le cours de l'espèce de fièvre typhoïde indiquée plus haut, cette sorte de variole *interne* dont une éruption des follicules agminés de l'iléon (plaques de Peyer) et des follicules isolés du même intestin (follicules de Jenner) est, selon l'expression de Louis, le *caractère anatomique* constant, si cette éruption existe également, sous forme confluente, dans toute la longueur de l'intestin, elle entraîne également aussi par elle-même et par ses suites la mort d'un bon nombre de malades. Chez ceux qui guérissent, il ne reste plus, à la place des follicules agminés et isolés de la membrane muqueuse. affectée, que les cicatrices des ulcérations consécutives aux pustules dont ils avaient été le siége.

On conçoit donc aisément encore que dans ce cas, comme dans le précédent, l'éruption intestinale, caractère essentiel de la maladie, ne puisse plus se renouveler. Mais, dans ce dernier cas, la septicémie ou l'état putride du sang, qui se manifeste pendant le cours de l'éruption intestinale, pourrait plus tard, sous l'influence de certaines autres maladies, et, en quelque sorte, par des portes nouvelles, se reproduire. Car cet état de *septicémie* dans une foule d'affections *médicales* et *chirurgicales* locales, susceptibles de se terminer par un travail de *putridité*, peut, au moyen de la résorption des matières putrides ou d'*auto-contagion*, se communiquer, dans une certaine mesure, à la masse totale du sang.

Je termine par quelques mots sur l'identité, au degré près, de la vaccine humaine avec la petite vérole ou variole également humaine, et partant sur l'identité du *cow pox* proprement dit et du *horse-pox* avec la variole humaine.

Je conviendrai volontiers que pour la démonstration pleine et entière de l'identité de la variole humaine avec ce cowpox et ce horse-pox, qui sont pour la vache et le cheval ce que la variole de l'homme est pour celui-ci, c'est-à-dire qui sont la variole propre de ces deux espèces d'animaux, il reste à pratiquer des expériences dans lesquelles la vaccination de ces animaux avec le virus de la variole humaine produirait chez eux la vaccine et le horse-pox. Mais en attendant, puisque la vaccination de l'homme par le virus de la vaccine ou du horse-pox produit chez lui une éruption, qui n'est autre qu'une éruption variolique en petit, il existe une *équation* de nature entre celle-ci et les deux autres. Donc, par voie d'induction ou de déduction, la variole de l'homme et le horse-pox et la vaccine de la vache, à la forme et au degré près, ne sont qu'une seule et même maladie, sous le rapport de leur nature, je le répète : car, s'il en était autrement, la vaccine et le horse-pox ne pourraient pas, comme cela est universellement admis, produire, sous la forme de vaccine, la variole humaine, et, dans une certaine mesure, en préserver.

M. Pasteur. — Je répète que je suis parfaitement d'accord avec M. Jules Guérin sur ce point que le vaccin humain est le produit du cowpox et du horse-pox transmis à l'homme. Mais, dans tout cela, il n'est pas question des rapports du virus vaccin et du virus varioleux, et cela seul est en discussion.

M. Jules Guérin. — Le cowpox et le horse-pox sont la variole des animaux ; je mets au défi M. Pasteur de nous montrer une seule expérience qui prouve que la vaccine est autre chose que la variole des animaux inoculée à l'homme.

M. Pasteur. — Mais encore une fois parlez-nous donc des rapports de la variole humaine

et de la vaccine, puisque votre prétention, le 29 juin, a été de les connaître, et que depuis ce jour-là vous m'attendez pour me confondre. Or, vous ne faites que répéter que la vaccine est la vaccine. Il s'AGIT DE LA VARIOLE ET DE LA VACCINE. Vous ne discutez pas ; vous équivoquez sans cesse.

SÉANCE DU 5 OCTOBRE

## Choléra des poules. — Vaccine et variole.

M. JULES GUÉRIN. — Au cours de la discussion qui a eu lieu dans la dernière séance, j'ai été amené à citer de mémoire une circulaire ministérielle et un article de journal relatifs aux récentes communications de M. Pasteur sur le choléra des poules. Notre collègue a nié l'existence de la circulaire. Je viens aujourd'hui justifier mon dire.

La circulaire en question existe ; elle a été envoyée le 6 avril de cette année. La voici textuellement, telle qu'elle est reproduite dans le journal *la Basse-Cour* (n° 60, du 16 au 30 juin 1880) et sous ce titre : *le Choléra des poules.*

« *Le Ministre de l'agriculture et du commerce vient d'adresser aux Sociétés et Comices agricoles,* sous forme de conseils donnés aux agriculteurs d'après les indications du Comité consultatif des épizooties, *la circulaire suivante :*

« L'affection contagieuse particulière aux volailles désignée sous le nom de choléra des poules, quoiqu'elle s'attaque également aux oies, aux canards et aux dindons, cause des pertes très-sensibles à l'agriculture. Si peu d'importance qu'elle paraisse avoir lorsqu'elle n'atteint qu'un sujet isolé, elle acquiert cependant une véritable gravité lorsque, et c'est le cas le plus habituel, elle vient à se déclarer dans une basse-cour un peu nombreuse, qu'elle peut décimer et même quelquefois dépeupler totalement en quelques semaines. Cette maladie peut donc porter un préjudice considérable à nos exploitations rurales, où la production de la volaille et des œufs constitue une spéculation très-lucrative.

« Toutefois, il est possible d'arrêter le développement de cette maladie et la présente instruction a pour objet de porter à la connaissance des agriculteurs les moyens d'atteindre ce but.

« Tous les cultivateurs savent reconnaître le choléra des poules. Dès que le mal les a envahies, les bêtes prennent un air de tristesse, elles deviennent somnolentes, perdent leurs forces, ne s'éloignent plus quand on les chasse ; la température du corps s'élève ; la crête devient violette par suite d'une modification dans la circulation ; enfin la mort arrive souvent quelques heures après l'apparition des premiers symptômes.

« Des recherches scientifiques récentes ont établi d'une façon certaine que cette maladie est produite par un organisme microscopique qui se développe dans les intestins, passe dans le sang et s'y multiplie avec une rapidité extraordinaire. Ce parasite est évacué dans la fiente et peut ensuite passer dans les animaux qui picorent les fumiers ou mangent les grains qui ont pu être salis par la fiente.

« Si un animal vient à mourir et qu'il y ait lieu de craindre le choléra des poules, il faut aussitôt faire sortir les volailles de la basse-cour et les maintenir isolées les unes des autres. On doit ensuite nettoyer la basse-cour et le poulailler en enlevant le fumier et en lavant à grande eau les murs, les perchoirs et le sol. L'eau employée contiendra par litre 5 grammes d'acide sulfurique, et on se servira pour ce lavage d'un balai rude ou d'un brosset. Quand il se sera écoulé une dizaine de jours sans qu'aucune mort se soit produite, on pourra considérer le mal comme disparu et on ne maintiendra plus dans l'isolement que les volailles qui manifesteraient de l'abattement, de la tristesse, de la somnolence.

« Ces moyens, si simples dans leur emploi, suffiront pour arrêter les progrès de la contagion et en empêcher le retour ; appliqués dès le début du mal, ils limiteront les pertes à un chiffre insignifiant. »

M. PASTEUR. — Oui, parfaitement, telle est la circulaire ; mais ce qui suit appartient au journal.

M. J. Guérin. — Voici les réflexions du journal :

« Dans une récente séance de l'Académie des sciences, M. Pasteur a annoncé qu'il avait découvert le microbe ou germe virulent de la maladie connue sous le nom de choléra des poules » — M. Pasteur m'interrompt pour faire remarquer que ce n'est plus la circulaire, mais l'article du journal que je lis. C'est ce que je viens de dire. Mais qu'importe? je continue — « qui fait souvent de ruineux ravages dans nos basses-cours. Il ajoute qu'en affaiblissant, par un procédé qu'il se réserve de publier, la virulence de ce microbe, on peut l'inoculer aux volailles et les préserver, par cette vaccination, de la maladie.

« La découverte citée peut avoir une grande importance pour les éleveurs. Mais il reste à *l'éminent savant à nous faire connaître le moyen qu'il emploie* pour affaiblir la virulence du microbe avant de l'inoculer. »

Voilà les deux documents dont j'avais déclaré l'existence de souvenir (1). Je n'admets pas qu'il y ait eu confusion entre ce que j'ai prêté à la circulaire et à l'article du journal. D'ailleurs, le résultat est exactement le même. Je n'avais d'autre but que de démontrer les inconvénients de ces publications prématurées d'ébauches scientifiques très-contestables et très-contestées, et surtout de choses dont on veut garder le secret. Je persiste dans ce que j'ai dit à cet égard ; et, dans une autre circonstance, l'Académie m'a paru partager le même sentiment.

Mais si les publications que je viens de citer ne suffisaient pas, j'en vais citer une autre d'une importance bien plus grande. Voici comment s'exprime l'exposé des motifs du budget du ministère de l'agriculture et du commerce pour cette année :

« Les travaux poursuivis depuis quatre ans par M. Pasteur, dans son laboratoire de l'École normale, ont déjà dévoilé les *causes des affections charbonneuses*, et cette connaissance a fourni les moyens de les *prévenir* dans un grand nombre de cas. Les études de ce savant se tournent aujourd'hui vers la *découverte des virus vaccins des maladies virulentes en général*. Les récentes communications qu'il a faites à l'Académie de médecine et à l'Académie des sciences donnent lieu d'espérer que cette découverte n'est pas au-dessus des forces de l'expérimentation.....

« Le Comité pense qu'il est de l'intérêt bien entendu de l'État de donner son concours, en cette circonstance, à l'illustre savant, et il a fait remarquer que la somme de 50,000 francs, tout élevée qu'elle puisse paraître, était *bien peu de chose* en *comparaison des pertes* que les épizooties causent à l'agriculture chaque année. »

Plusieurs membres. — Certainement ! Très-bien !

M. J. Guérin. — Ainsi que l'Académie peut le voir, il n'y a plus de limites à ces glorifications officielles des découvertes passées, présentes et futures de M. Pasteur. Il trouvera, c'est l'exposé qui le dit, les virus des maladies virulentes *en général*, et ce n'est pas trop payer, en effet, cette découverte si elle était faite ; mais elle reste à faire. Ce ne sont donc que des promesses, des espérances, et je trouve comme savant, comme contribuable même, que c'est un peu cher. Quelques personnes ne paraissent pas absolument de cet avis. Peu m'importe, je persiste à dire qu'avant de souscrire à la contribution demandée, j'aimerais assez savoir ce qu'on nous donnera pour tant d'argent.

---

(1) M. Pasteur ayant prétendu que ce que j'ai dit dans cette séance ne se rapportait pas avec ce que j'avais dit dans la séance précédente de la circulaire et de l'article du journal, je reproduis ici le passage de mon argumentation de mardi dernier relatif à cet incident :

« Ainsi j'ai lu, dans un journal que je n'ai pas sous les yeux, que le Ministre de l'agriculture et du commerce aurait adressé une circulaire aux comités agricoles pour recommander les idées et les conseils de M. Pasteur et annoncer sa découverte du vaccin des poules. Si bien, qu'il y a quelque temps, une fermière de mon voisinage, dont la basse-cour a subi de grandes pertes, est venue me demander du vaccin pour empêcher le restant de ses poules de mourir. » (*Bulletin de l'Académie*, p. 994.)

Ce qui a pu laisser quelque confusion dans ce que j'ai rappelé, de mémoire, de la circulaire ministérielle et de l'article du journal, c'est que le texte de la circulaire et des quelques lignes du rédacteur qui la suivent sont du même caractère, sans guillemets et sans aucun indice de séparation.

Mais j'ai à indiquer un dernier motif de dissentiment qui touche particulièrement l'Académie. Elle a été instituée pour donner son avis sur toutes les mesures à prendre dans l'intérêt de la santé publique et autres mesures utiles aux populations. Or, on ne l'a pas consultée sur l'opportunité de l'allocation demandée. On a fait fi de sa compétence et on a passé à pieds joints sur ses prérogatives. L'Académie y réfléchira.

Il me reste à dire quelques mots sur la fin de la discussion de la dernière séance, que l'on a trouvée avec raison suffisamment *obscurcie*. J'ai la bonne fortune de pouvoir la réduire à quelques mots d'une précision, d'une clarté incontestables. C'est M. Pasteur lui-même qui nous a donné ce précieux résumé. Je ne l'avais pas entendu, mais je le trouve imprimé dans le *Bulletin*, et dans des termes que je n'ai connus qu'en les lisant.

Voici : « La vaccine humaine est le produit de la variole des animaux (cow-pox et horse-pox) inoculée à l'homme et humanisée par la succession de ses transmissions chez l'homme.

« *En bon français*, cela signifie, et il n'est pas besoin d'être clinicien pour s'en rendre compte :

« La vaccine c'est la vaccine.

« Voilà ce qui m'a fait dire : Je ne comprends pas, et je répète que je ne comprends pas.

« Avant d'aller plus loin, j'attendrai de pied ferme que M. J. Guérin ait éclairci cette *logomachie.* »

C'est simple, c'est clair, c'est net comme un précipité chimique : « En bon français, la vaccine c'est la vaccine. » Voilà pour le fond. Pour la forme : tout ce que j'ai dit des rapports de la vaccine et de la variole « c'est de la *logomachie* ». J'avais espéré, je l'avoue, après ma déclaration de la dernière séance, quelque chose de plus aimable, de plus gracieux de la part de mon contradicteur. Je passe condamnation sur la forme, je me rattraperai sur le fond. Après la solution donnée par M. Pasteur, voici la mienne.

M. Pasteur avait contesté que nous connussions quoi que ce fût des rapports de la vaccine avec la variole. Je lui ai invariablement répondu que ces rapports sont aujourd'hui parfaitement connus : que *la vaccine c'est la variole des animaux inoculée à l'homme.*

M. Pasteur. — Oui, je suis de votre avis, la vaccine c'est la variole des animaux inoculée à l'homme et *humanisée par ses transmissions successives.*

M. J. Guérin. — Aux négations réitérées de M. Pasteur, M. Blot, que j'ai l'honneur de voir en ce moment devant moi, a invité notre contradicteur à passer à la bibliothèque, où il pourrait se convaincre de son erreur en parcourant nos discussions antérieures sur ce point. En effet, messieurs, ce n'est qu'à partir de cette époque qu'on a connu le véritable rapport de la vaccine avec la variole. Jusque-là, une foule d'auteurs s'étaient évertués à découvrir, à définir la maladie vaccinogène. Il y avait eu autant d'erreurs que de chercheurs. C'étaient, comme je l'ai rappelé la dernière fois, le *javard*, le *furoncle*, la *maladie aphteuse*, le *feu de Saint-Antoine*, etc..... Si M. Pasteur avait demandé à cette époque quels sont les rapports de la vaccine avec la variole, on lui eût répondu, en citant alternativement chacune de ces maladies réputées vaccinogènes. Aujourd'hui, on dit à coup sûr : La vaccine, c'est la variole des animaux inoculée à l'homme et humanisée par ses transmissions successives. Or, l'Académie le sait, cette substitution de la vraie maladie vaccinogène, de la variole des animaux, à toutes les suppositions qu'elle a remplacées, est une découverte, la découverte des véritables rapports de la vaccine avec la variole. M. Pasteur appelle cette découverte et les moyens de la prouver : de la *logomachie.*

Voilà donc nos solutions respectives : l'Académie et la science choisiront.

M. Pasteur. — Je répondrai à M. Jules Guérin en commençant par la circulaire ministérielle incriminée par lui. Vous venez de l'entendre lire cette circulaire sensée, judicieuse, et vous savez maintenant, contrairement à ce qu'en a dit M. Jules Guérin, qu'il n'y est pas question du tout du vaccin du choléra des poules. J'avais donc raison, dans la dernière séance, de protester contre l'allégation de notre collègue. Mais vous avez constaté comment M. Jules Guérin, sans vous avertir, sans changer de ton, a fait suivre la lecture de la circulaire de la lecture de l'article d'un journaliste qui rendait compte de mes

recherches sur le vaccin du choléra des poules; de telle sorte que, si je n'avais pas entre les mains ladite circulaire pour rétablir la vérité, vous auriez pu croire que celle-ci exaltait, en effet, M. Pasteur et le vaccin du choléra des poules.

M. Jules Guérin s'est plaint ensuite de ce que j'ai traité de logomachie ce qu'il a dit des rapports de la variole et de la vaccine. Je le répète, ce mot qui résume mon argumentation. Avec une obstination singulière, M. Jules Guérin vient de vous dire encore, pour exprimer les rapports de la variole humaine avec la vaccine, *que la vaccine est le produit du* cow-pox *et du* horse-pox *inoculé à l'homme,* ce que je ne conteste pas, ce que je n'ai jamais contesté, ce qui est une vérité pour tous depuis Jenner, Loy et la discussion académique de 1846; or, le seul point qui soit en discussion entre nous, celui qu'a soulevé M. Jules Guérin dans la séance du 29 juin, qu'il a soulevé de nouveau spontanément dans la dernière séance, ce sont les rapports de la variole humaine avec la vaccine. Avoir la prétention d'exprimer ces rapports, comme vient de le faire encore pour la dixième fois M. Jules Guérin, en ne parlant que de la vaccine et de ses rapports avec le *cow-pox* et le *horse-pox*, sans prononcer même le mot de variole humaine, c'est tomber dans la logomachie, c'est équivoquer afin d'esquiver le point vif du débat qu'il a soulevé.

Je me suis rendu compte par des lectures rétrospectives sur les discussions où M. Jules Guérin a déjà figuré, des procédés de parole qui lui sont habituels. Toutes les fois qu'il a tort, il a recours à l'équivoque, prend des mots pour des idées et noie dans de grandes phrases le point de la contradiction qui le gêne.

Il y a, suivant moi, un moyen sûr de déjouer ces pratiques habiles, c'est d'user vis-à-vis de lui d'une logique inflexible, implacable. Je me suis efforcé d'en agir ainsi dans la dernière séance. Je l'ai enfermé, dès le début de la discussion, dans sa réponse textuelle du 29 juin sur les rapports de la variole et de la vaccine, réponse qui dénote la confusion de ses idées sur ces deux maladies. J'entends l'y enfermer encore tant qu'il ne nous dira rien de ce qui est l'unique sujet du débat, c'est-à-dire des rapports de la variole humaine avec la vaccine.

Ce qui me donne cette animation, c'est que, il y a quinze jours, dans la séance du 21 septembre, en mon absence, M. Guérin a déclaré, sans preuves, bien entendu, que ce qu'il y avait de nouveau dans les faits que j'ai produits était faux, que ce qui était vrai était acquis depuis longtemps. Dans des conversations particulières, M. Guérin s'est exprimé plus cavalièrement encore en disant qu'il démolirait tous mes travaux. Nous serons deux désormais en présence et nous verrons lequel des deux, de lui ou de moi, sortira éclopé et meurtri de cette lutte.

M. Guérin a fait plus : il a voulu m'arracher le secret que je garde encore, par prudence scientifique, sur la préparation du virus atténué du choléra des poules. Il n'y parviendra pas, car il n'a pas le droit de me faire une pareille demande. Voici comment je me suis exprimé dans ma communication du mois de février dernier :

« Par certains changements dans le mode de culture, on peut faire que le microbe infectieux soit diminué dans sa virulence. C'est le point vif de mon sujet. Je demande néanmoins la liberté à l'Académie de ne pas aller plus avant dans ma confidence sur les procédées qui me permettent de déterminer l'atténuation dont je parle, autant pour conserver quelque temps encore l'indépendance de mes études que pour mieux en assurer la marche. »

Qu'y a-t-il de plus naturel qu'une telle réserve? N'en trouverait-on pas des milliers d'exemples dans les bulletins de toutes les Académies du monde? C'est cependant cette conduite que M. Guérin a cru devoir traiter de « non correcte », toujours en mon absence, dans la séance du 27 juillet dernier.

Lorsque je ferai connaître mon procédé d'atténuation et qu'on saura pourquoi j'ai différé sa publication, l'Académie tout entière ne pourra que m'approuver.

Ah! je le sais bien, quand, au nom de principes cliniques, on a proposé d'aspirer le pus à la surface des plaies au moyen de manchons de caoutchouc, de tubes et de pompe pneumatique, on est capable de toutes les audaces et on doit trouver singulièrement naïf l'expérimentateur prudent, correct, qui ne veut rien donner au public avant de pou-

voir en produire la démonstration immédiate. Il s'agit ici d'honneur scientifique. Je n'irai pas m'exposer à compromettre le mien par une publication trop hâtive, pour la vaine satisfaction de répondre à la curiosité indiscrète, intempestive et malsaine de M. Guérin. Je suis prêt, si l'Académie le désire, à justifier cette expression devant elle.

M. Larrey demande la parole pour une motion d'ordre.

M. Jules Guérin la demande également pour un fait personnel.

M. Larrey propose l'ordre du jour et la clôture de la discussion.

L'ordre du jour, étant appuyé, est mis aux voix et adopté.

M. Jules Guérin réclame avec insistance la parole pour un fait personnel.

M. le Président. — La clôture de la discussion ayant été votée par l'Académie, la séance est levée.

La séance est levée à cinq heures moins un quart.

---

## Séance du 12 octobre 1880

M. le Secrétaire perpétuel. — Notre éminent collègue M. Pasteur a adressé à M. le Président la lettre suivante :

« Monsieur le Président,

« L'Académie a été péniblement impressionnée par le tumulte qui a terminé la dernière séance, quand, après la réponse que je lui avais faite, M. Jules Guérin a, de nouveau, demandé la parole.

« Si, dans ma réplique, et notamment dans les passages qui ont pu davantage saisir son attention et celle de l'assemblée, j'ai, dans la vivacité de la discussion, prononcé quelque parole ou appréciation de nature à porter atteinte à la considération de M. Jules Guérin, je la retire et je déclare que je n'ai jamais eu l'intention de blesser notre savant collègue.

« Dans nos discussions, je n'ai jamais eu qu'une préoccupation, celle de défendre avec énergie l'exactitude de mes travaux.

« Agréez, monsieur le Président, etc. » L. Pasteur.

11 octobre 1880.

La lecture de cette lettre est suivie de nombreuses marques d'approbation.

Pour bien comprendre cette dernière phase de la discussion qui s'est passée à l'Académie de médecine, la lettre si honorable de M. Pasteur s'excusant auprès de l'Académie et de M. Jules Guérin, il faut avoir été témoin de la partie dramatique du débat, ce que le simple récit du *compte-rendu officiel*, que nous avons reproduit fidèlement, est impuissant à rendre, forcé à des réserves que nous comprenons. Nous allons donc emprunter à un journal politique l'*Événement du 9 octobre*, le récit *d'un témoin* oculaire et auriculaire, le docteur René Ferdas.

« Le 5 octobre dernier, un savant académicien de la rue des Saints-Pères, M. le docteur Jules Guérin, est monté à la tribune pour interpeller M. Pasteur, son collègue.

Tout le monde connaît, au moins de nom M. Pasteur, et l'on sait que la France s'est honorée en décernant à cet homme illustre une pension nationale à titre de gratitude et de récompense pour ses immortels travaux, dont les plus connus du public sont ceux relatifs aux vins, aux vers à soie et à la génération spontanée.

Dans ces derniers temps, une véritable révolution dans la science vient d'être accomplie par M. Pasteur. — Il y avait longtemps que, dans les pays à endémie charbonneuse, on avait remarqué que certains points du territoire étaient plus aptes à donner la maladie, et que ces points étaient ceux où des animaux morts du charbon avaient été enfouis. C'étaient les *champs maudits*. Or, M. Pasteur a fait, avec une sagacité véritablement admirable, des recherches qui l'ont mis sur la voie d'une grande découverte.

L'ancienne médecine attribuait à des *émanations*, à des *effluves* se dégageant de ces lieux infectés la cause de la maladie ou de la mort qui sévissaient sur les troupeaux mis en pacage dans ces endroits maudits; ces troupeaux subissaient l'influence de ce qu'on appelait le *génie épidémique*. M. Pasteur a montré que cette influence était due simplement aux *spores* du charbon, pour lesquels la terre, dans certaines conditions d'humidité et de combinaisons ammoniacales, devient un milieu de culture des plus favorables, et qui, nés dans les profondeurs du sol imprégné de sang charbonneux, sont transportés à la surface par le ver de terre nourri de ce sang infecté et qui rejette avec ses excréments les *bactéridies* charbonneuses. M. Pasteur a découvert ces bactéridies dans le tortillon excrémentile de vers de terre déposé à la surface du sol. Les bestiaux, en se nourrissant des herbages qui couvrent ce sol, s'inoculent les bactéridies par les excoriations qu'ils se font à la muqueuse buccale.

La cause de cette redoutable maladie du charbon ayant été ainsi découverte par M. Pasteur, le remède ne s'est pas fait attendre.

En effet, M. Toussaint (de Toulouse) a trouvé le moyen de préserver les animaux des atteintes du charbon en les *vaccinant* par l'inoculation d'un liquide particulier, *qui n'est autre chose que le virus charbonneux lui-même privé de ses bactéridies* et doué cependant de vertu préservatrice, grâce aux résidus laissés dans ce liquide par les bactéridies. Les succès de cette vaccine sont aujourd'hui hors de contestation et les résultats expérimentaux obtenus rentrent dans la loi générale découverte par M. Pasteur à propos du choléra des poules et de la septicémie.

La pathologie entre donc, dès maintenant, dans une ère nouvelle. La vieille médecine vivait, en ce qui concerne l'étiologie et la pathogénie des maladies infectieuses et contagieuses, sur l'hypothèse du *quid divinum*, ou *quid ignotum*, ou *génie épidémique*. On est aujourd'hui sur la voie de donner à ces idées, à ces abstractions, une forme saisissable, déterminée, concrète. Ce que M. Pasteur a déjà réalisé pour quelques maladies infectieuses, d'autres, le progrès aidant, ne pourront-ils pas, dans un avenir plus ou moins prochain, l'effectuer pour la peste, la fièvre jaune, le choléra, en un mot pour toutes les maladies épidémiques qui désolent l'espèce humaine? — C'est pourquoi, en commentant les résultats obtenus par MM. Pasteur, Toussaint et Chauveau, M. Bouley a eu dernièrement, à l'Académie de médecine, un accès de lyrisme auquel nous nous associons, d'ailleurs, avec enthousiasme. — M. Pasteur, a-t-il dit, m'a dessillé les yeux; volontiers, je m'écrirais, comme Pauline dans *Polyeucte:*

Je vois, je sais, je crois, je suis désabusé!

Mais tous les académiciens ne sont pas comme M. Bouley, et souvent M. Pasteur a de rudes assauts à soutenir en face de collègues tels que M. Colin (d'Alfort) et M. Jules Guérin. Ce dernier, terrible joûteur, ne veut pas lâcher son adversaire quand il croit le tenir, et il le mord avec acharnement.

M. Pasteur avait annoncé tout récemment qu'il avait découvert le *vaccin* du *choléra des poules*, et il avait donné à l'Académie les résultats de ses premières expériences. M. Jules Guérin tient absolument à savoir quel est ce vaccin, il veut pouvoir le donner «à la fermière de sa maison de campagne»; le secret dans lequel se renferme obstinément M. Pasteur à ce sujet lui tient au cœur, et il a déjà mis plus d'une fois l'illustre chimiste en demeure de s'expliquer sur ce point.

— J'attends, a répondu M. Pasteur, d'être en mesure d'affirmer et de convaincre par des résultats irréfutables.

— Eh bien! a riposté M. Jules Guérin, quand on n'a pas en sa possession des résultats de cette nature, on n'annonce pas la découverte, on attend patiemment et on la communique à l'heure opportune. De là attaques acerbes de M. Pasteur, qui ne sait pas dissimuler tout l'agacement nerveux que lui cause l'argumentation de M. Jules Guérin.

Mais c'est mardi dernier que l'orage a éclaté et s'est déchaîné d'une manière si violente que vous m'en voyez encore tout tremblant.

Ainsi que je le disais en commençant cet article, M. Jules Guérin est monté à la tribune et a de nouveau sommé M. Pasteur de répondre et de livrer *son secret*, en insinuant que, s'il tardait plus longtemps à s'exécuter, on pourrait être en droit de l'accuser de vouloir faire de sa découverte une affaire d'intérêt et de gain personnel.

M. Pasteur s'est levé frémissant. Il n'a pas ce qu'on est convenu d'appeler de l'éloquence, mais il possède une vigueur dans la phrase et une force dans l'argumentation qui en font un orateur puissant et redoutable. Il a défendu avec une émotion réellement communicative son honorabilité scientifique en jeu, mais malheureusement cette émotion lui a fait perdre le fil de son argumentation, et c'est avec une impétuosité extrêmement regrettable qu'il a chargé M. Jules Guérin, en lui lançant par trois fois le mot « d'honneur scientifique » et en faisant ainsi une allusion malheureuse à un procédé de chirurgie opératoire de son collègue.

M. Jules Guérin, attaqué de la sorte, voulut répondre, ainsi qu'il en avait strictement le droit. Mais quelques membres de l'Académie, à la voix du baron Larrey, demandèrent 'ordre du jour pur et simple. Les clameurs s'élevaient menaçantes de dessous les crânes chauves, et le président, affolé, ne put trouver mieux que de prononcer, avant d'avoir consulté l'assemblée, ces paroles dignes de passer aux générations futures : « L'ordre du jour! — il est voté! — Messieurs, la séance est levée. »

Alors on eut le spectacle épique et navrant tout à la fois de deux hommes de science — véritablement éminents chacun dans sa spécialité — se précipitant l'un vers l'autre pour essayer de s'entre-détruire..... M. Jules Guérin surtout, nouvel Achille, était arrivé au paroxysme de la fureur. Sans l'intervention désespérée de plusieurs collègues (et des plus *Hardy*), courageusement interposés, il est certain que M. Pasteur aurait passé un très-mauvais moment.

Ajoutons, pour compléter ce tableau, que M. Jules Guérin est âgé de *quatre-vingt-quatre ans* et que M. Pasteur est hémiplégique, c'est-à-dire *paralysé de tout un côté du corps!*

---

## LES ODEURS DE PARIS

PRÉFECTURE DE PO CE

### Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine.

*Commission spéciale pour l'étude des causes de l'infection de Paris.*

Paris, le 29 septembre 1880.

Monsieur le Préfet,

Le 2 septembre courant, vous avez appelé l'attention du Conseil d'hygiène publique et de salubrité sur les plaintes nombreuses qui vous étaient parvenues au sujet d'émanations attribuées aux établissements classés et répandus autour de Paris et dans la ville même. Vous avez bien voulu en même temps prier le Conseil d'examiner quelles mesures nouvelles il pourrait y avoir lieu d'imposer à divers établissements, notoirement incommodes, tels que dépôts de vidanges et fabriques de sulfate d'amoniaque.

Le Conseil d'hygiène a chargé spécialement de l'étude de cette question une commission prise dans son sein et composée de MM. Schutzenberger, président; Péligot, du Souich, docteur Hillairet, Alphand et Bezançon, secrétaire-rapporteur.

Cette commission s'est réunie immédiatement, et, après une étude sérieuse de la question, elle a l'honneur de vous présenter un résumé de ses observations.

La commission tient, tout d'abord, à rassurer l'opinion publique au sujet de l'influence exercée par les émanations des égouts sur la mortalité et sur la diffusion des maladies contagieuses ou épidémiques.

Dans une communication à l'Académie de médecine, le 6 mars 1877, M. Bouley a dit que la démonstration de cette action contagieuse, loin d'être faite, était contredite par certaines observations.

Cette doctrine a été soutenue dans le sein du Conseil d'hygiène par M. Bouchardat et Hillairet, dont on sait l'autorité en pareille matière,

Les émanations des bouches d'égout, pas plus que celles qui sortent des grandes cheminées de nos usines, ou qui résultent de certains travaux de terrassement dans diverses rues de Paris, ne contribuent, en quoi que ce soit, au développement ou à la propagation des affections épidémiques.

La commission, Monsieur le Préfet, estime que les odeurs répandues dans Paris, dans le courant du mois d'août dernier, et pendant les premiers jours de septembre, doivent être attribuées à des causes diverses, sous l'influence principale de la situation atmosphérique anormale que nous avons subie.

*Situation atmosphérique.* — L'Europe centrale se trouve placée, depuis le mois de décembre dernier, sous une zone de fortes pressions qui s'étendent sous la forme d'une ellipse dont le petit axe a 800 kilomètres de longueur environ et dont le grand axe, sur lequel existait le maximum du froid cet hiver, passe par Paris, Charleville et Cracovie.

Sous cette influence, le froid, par un ciel clair et par un temps sec, a atteint un degré d'intensité extrême, puisque le thermomètre est descendu à 28° au-dessous de zéro, température qui n'avait jamais été observée à Paris, depuis l'invention du thermomètre. (Renseignements fournis par M. Alphand.)

Depuis, la température s'est relevée, mais l'action du courant polaire a continué. Les vents du Nord ont régné presque constamment dans la zone centrale ; le printemps et les premiers mois de l'été ont été superbes, puis la persistance de l'action du soleil par ces temps clairs a réchauffé le sol sans changer la direction générale des vents. Seulement, pendant le mois d'août et les premiers jours de septembre, le vent a faibli en restant cependant constamment au Nord-Est. Le temps est devenu lourd et orageux, avec des chaleurs quotidiennes de 31 à 32° à l'ombre. Les bulletins météorologiques constatent que c'est dans notre zone que cette situation atmosphérique s'est étendue. En dehors, la température ne s'élevait qu'au niveau habituel des localités à la fin de l'été.

Paris s'est donc trouvé, pendant un mois et demi, dans des conditions atmosphériques exceptionnelles, qui ont forcément augmenté l'infection des *égouts* et des *fosses d'aisances,* et qui ont pu permettre l'arrivée à Paris des émanations des usines d'Aubervilliers, de Saint-Ouen et de Pantin.

Depuis le décret du 10 octobre 1859, qui a chargé la préfecture de la Seine de diverses attributions dévolues jusque-là à la préfecture de police, cette dernière n'a plus à s'occcper que du troisième grief : *les établissements classés.*

Cependant, Monsieur le Préfet, nous croyons utile de vous parler sommairement tout d'abord des deux premiers.

*Les égouts.* — On a dit que l'infection d'un certain nombre de bouches d'égout provenait : de l'augmentation constante du nombre des fosses filtrantes, — du déversement de matières de vidanges à l'égout, — enfin de l'insuffisance du système de ventilation des égouts.

L'établissement de fosses filtrantes, à Paris, a été autorisé par un arrêté de M. le préfet de la Seine, en date du 2 juillet 1867.

D'après les renseignements que M. Alphand a bien voulu fournir à la commission, le nombre des fosses filtrantes existant en 1879 était d'environ 14,000. Dans le courant de l'année dernière, il ne s'est augmenté que d'environ un dixième. Cette augmentation n'a pas dû influer sensiblement sur l'infection des eaux des égouts. Ceux-ci, en effet, reçoivent quotidiennement une masse de liquide qui atteint plus de 260,000 mètres cubes. Par conséquent, les eaux vannes tombant dans les égouts s'y diluent dans un volume d'eau tel qu'elles s'y trouvent dans une proportion insignifiante.

Quant aux craintes exprimées à l'endroit de l'infection des égouts par la généralisation du système et l'obligation, décidée déjà en principe, de l'écoulement de toutes les eaux

vannes à l'égout, elles ne sont pas fondées, remarque M. le directeur des travaux de Paris, puisque une récente décision du Conseil municipal va augmenter de 150,000 mètres cubes par vingt-quatre heures la quantité d'eau apportée à Paris.

Il a été prétendu que l'Administration tolérait le déversement direct à l'égout des matières de vidanges. M. Alphand nous a fait connaître que cette allégation était complétement inexacte. Le déversement des vidanges à l'égoût a été toléré exceptionnellement pendant l'hiver dernier, alors que la difficulté des communications arrêtait le service des vidanges. On a autorisé alors l'*allége* d'un certain nombre de fosses qui étaient pleines et qui débordaient. Mais, dès le milieu du mois de février, c'est-à-dire dès qu'il n'y eut plus de cas de force majeure, les agents de la Ville n'ont cessé de se montrer rigoureux à l'égard des contrevenants, à ce point qu'il a été dressé 1,250 procès-verbaux environ depuis un an contre les diverses compagnies de vidanges.

L'administration n'a rencontré dans cette répression qu'une difficulté : ces contraventions, poursuivies devant le tribunal de simple police, ne donnaient lieu qu'à des condamnations illusoires. Elle a pensé remédier à cette lacune en considérant, quand il est possible, les déversements de vidanges dans les égouts comme des contraventions de grande voirie, et en déférant les procès-verbaux au conseil de préfecture qui peut prononcer des condamnations montant à plusieurs centaines de francs d'amende.

Certaines bouches d'égout sont, parfois, infectes parce qu'un marchand de volailles ou un tripier voisin y a jeté des matières corrompues; dans ce cas, un procès-verbal de contravention est également dressé.

Le service compétent a soin, d'ailleurs, de transformer un certain nombre de bouches rectangulaires en bouches cylindriques pour en faciliter le lavage.

La préfecture de la Seine ne s'est pas moins préoccupée de la ventilation des égouts, problème d'autant plus difficile à résoudre que le réseau des égouts de Paris, composé non d'échelles, comme à Londres, mais de séries de pentes, présente ce double inconvénient que le nettoiement en est peu facile, les pentes étant en général très-faibles, et que, dans le centre de la ville surtout, les égouts se trouvent à une très-petite distance de la chaussée.

Pour remédier à cet état de choses on a, tout d'abord, pensé à l'établissement dans les murs mitoyens de tuyaux de ventilation allant des égouts au faite des maisons, et un décret fut rendu, obligeant les propriétaires à construire ces tuyaux ; mais la pratique a condamné ce système : dans certains cas, l'appel d'air se faisait en sens inverse.

On étudie en ce moment des modèles de grandes cheminées qui seraient construites sur les points les plus élevés des égouts, et dans lesquelles des foyers spéciaux provoqueraient l'appel de l'air et brûleraient les gaz infects.

En attendant la réalisation de ce projet, des obturateurs hydrauliques ont été déjà placés à certaines bouches d'égout, notamment rue Volney, et il en sera placé de nouveaux si le besoin en est reconnu, ce qui peut se produire spécialement lorsque les bouches se trouvent sur un lieu un peu élevé ou au bas d'une pente, attendu que, suivant l'état de l'atmosphère, l'une ou l'autre de ces bouches fait parfois office d'orifice d'évacuation pour la ventilation de l'égout.

M. le directeur des travaux de Paris nous a, au surplus, assuré que les égouts de Paris s'étaient, en général, trouvés, cette année, en meilleur état de propreté que pendant les étés précédents, grâce aux orages qui y ont déversé des torrents d'eau.

Enfin, il résulte de l'enquête qu'il a faite personnellement, que l'état sanitaire du nombreux personnel des égoutiers est aussi satisfaisant que possible, et que la mortalité pendant l'été 1880 y avait été nulle, jusqu'au déplorable accident survenu ces jours derniers.

Une enquête judiciaire, ouverte immédiatement, fera, d'ailleurs, connaître les causes spéciales de cet accident.

*Les tuyaux de ventilation des fosses d'aisances.* — Ces tuyaux, qu'il est impossible de ne pas établir sur les fosses d'aisances, laissent retomber les odeurs qui s'en dégagent lorsque l'état de l'atmosphère est tel que nous l'avons vu pendant le mois d'août dernier.

Les cabinets d'aisances dépourvus d'eau et mal tenus, ont, de leur côté, pendant le même temps, répandu plus de mauvaises odeurs que jamais.

Ainsi que M. Alphand nous l'a fait observer, la transformation successive de toutes les fosses d'aisances ordinaires en tinettes filtrantes peut consacrer, à ce double point de vue, une amélioration très-réelle.

Le Conseil d'hygiène n'est pas appelé à se prononcer sur l'opportunité de cette innovation, qui exige une étude spéciale, longue et approfondie. Mais, pourvu que l'appareil employé fonctionne convenablement, qu'il ne laisse pas passer de matières solides, et que la division soit extemporanée, nous admettons que la fosse filtrante présente les avantages ci-après :

Le cube des matières de vidanges enlevées chaque jour de Paris est d'environ 1,650 mètres. Il ne serait plus que de 300 mètres, d'où un enlèvement plus rapide.

Les liquides tombant à l'égout, la manœuvre de la vidange cesserait, et, avec elle, disparaîtraient les grosses tonnes qui ébranlent nos maisons et infectent parfois nos rues.

Enfin les propriétaires ne reculeraient plus devant l'installation d'une distribution d'eau à tous les étages de leurs maisons, en alléguant que l'eau ne tarderait pas à emplir les fosses d'aisances.

L'administration municipale a déjà mis à l'étude les projets nécessaires pour faire arriver à Paris une quantité d'eau qui permettra de faire face largement à ces distributions nouvelles.

Nous insistons sur ce point qu'un volume d'eau très-considérable doit passer dans les égouts, surtout avec l'emploi des tinettes filtrantes. Une énorme augmentation de la quantité d'eau arrivant à Paris est la base même du système.

*Les établissements classés.* — Il existe, il est vrai, autour de Paris, spécialement vers le côté nord, un certain nombre d'usines dans lesquelles on traite des matières animales, et dont les odeurs peuvent, par certains vents, être portées sur Paris. Ces usines, pour la plupart de création déjà ancienne, sont situées, du côté nord, à Aubervilliers, à Saint-Ouen et à Saint-Denis. A Pantin et au Pré-Saint-Gervais, qui se trouvent immédiatement au nord-est de Paris, il n'existe ni dépotoirs, ni grandes usines dans lesquelles on traite des matières animales infectes.

Nous n'avons pas besoin, Monsieur le Préfet, d'appeler votre attention sur la nécessité d'une surveillance vigilante à l'égard des usines. La circulaire par laquelle vous avez rappelé aux maires des communes de la banlieue le concours que vous attendez à cet égard des administrations municipales, nous dit assez que vous partagez notre sentiment.

Mais, quelle que soit la sévérité des prescriptions administratives, quelle que soit même la rigueur dont on peut user, il semble fort difficile, il faut l'avouer, de supprimer toute émanation d'un certain nombre de ces usines. La quantité considérable de matières organiques sortant des fosses d'aisances (un million de mètres cubes par an), des abattoirs, des cuisines, des halles et marchés et du balayage de la voie publique, *dans une ville de deux millions d'habitants*, ne saurait être utilisée sans laisser échapper quelques odeurs plus ou moins infectes.

Hâtons-nous de répéter, toutefois, que les émanations provenant des hautes cheminées de ces usines, si elles sont désagréables et incommodes, ne portent pas au loin des miasmes, comme quelques personnes l'ont prétendu. Les vapeurs et gaz qui composent ces émanations, après avoir été fortement chauffés dans les appareils de fabrication, sont dirigés finalement sous les foyers, de telle sorte que les germes morbifiques qu'ils pourraient contenir ont été détruits ainsi qu'il résulte des travaux de notre collègue, M. Pasteur.

Suivant votre désir, Monsieur le Préfet, un certain nombre de ces établissements vont être visités, d'urgence, par le Conseil d'hygiène, en vue de leur imposer de nouvelles conditions d'exploitation, d'étudier de nouveau les moyens d'arriver à la dénaturation et à l'absorption des vapeurs, et de provoquer au besoin l'expérimentation de procédés de fabrication perfectionnés. (Procédé Ch. Girard et Pabst, par exemple.)

Le problème est loin, d'ailleurs, d'avoir une solution simple, qu'on l'envisage au point de vue scientifique, au point de vue industriel, ou au point de vue administratif.

C'est à peine si la science connaît la nature des gaz et des vapeurs émanant, par exemple, des dépôts de vidanges et des fabriques de sulfate d'ammoniaque. Il existe dans les odeurs produites, outre l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène carboné et le sulfhydrate d'ammoniaque, des combinaisons telles que les sulfures de méthyle et d'éthyle, l'indol, le scatol, l'indican, etc., et les cyanures et isocyanures des mêmes séries, substances instables, modifiables, et dont, par suite, la présence est difficile à constater.

Pour arriver à la suppression ou à l'absorption de ces produits, on a tenté diverses méthodes physiques ou chimiques, dont l'efficacité absolue n'est pas, jusqu'ici, clairement démontrée. Le procédé le meilleur, quant à présent, semble être la combustion complète; mais le passage, à travers les foyers des générateurs de vapeur, des gaz, même débarrassés par tel ou tel appareil de tous les produits condensables, peut être insuffisant parce que la couche de combustible y est nécessairement très-faible, et il faudrait sans doute les tamiser à travers une longue colonne de coke porté au rouge ou leur faire traverser un four à réverbère, ou enfin adopter les dispositions de foyers qui demandent encore à être étudiées.

En recherchant ces conditions, nous ne perdons pas de vue qu'ainsi que vous le recommandait justement M. le ministre de l'agriculture et du commerce à la date du 7 janvier 1878, elles doivent *être praticables et susceptibles d'être réalisées sans entrainer la suppression de la fabrication elle-même.*

Les conditions nouvelles que nous aurons l'honneur de soumettre à votre approbation, Monsieur le Préfet, feront l'objet de rapports spéciaux pour chaque usine.

Nous comptons commencer nos visites par les établissements de vidanges, et, tout d'abord, par ceux qui sont les plus rapprochés de Paris, et qui, vraisemblablement, sont les seuls dont les émanations peuvent arriver jusqu'à nous.

Nous voulons parler des trois usines situées : à Billancourt, à Aubervilliers et aux Hautes-Bornes (Arcueil).

Voici, Monsieur le Préfet, la situation de ces trois usines :

### 1° *Billancourt.*

Le dépôt de vidanges de Billancourt, autorisé pour la première fois par ordonnance royale du 1er décembre 1833, a été autorisé dans ses dispositions actuelles, avec annexion d'une fabrique de sulfate d'ammoniaque, par arrêté du 13 mars 1872. L'installation de ses appareils et de ses bâtiments est conforme aux dispositions de l'arrêté, ainsi que l'ont constaté fréquemment le service d'inspection des établissements classés et le Conseil d'hygiène lui-même. Des plaintes surviennent cependant de temps à autre contre cet établissement, plaintes dont la compagnie Lesage elle-même ne nie pas absolument le bien fondé, puisqu'elle y expérimente à cette heure un système de désinfection et de condensation chimiques des vapeurs, provenant, soit de la fabrication des sels ammoniacaux, soit des séchoirs.

Le Conseil d'hygiène ne manquera pas de se tenir au courant du résultat de ses essais, et, s'il y a lieu, de soumettre à votre approbation les termes d'une décision qui en étendrait l'application.

### 2° *Aubervilliers.*

L'autorisation première de l'établissement d'Aubervilliers remonte à 1854. Il a été autorisé tel qu'il existe aujourd'hui, par arrêté du 10 juillet 1877. Cette permission a été accordée d'autant plus volontiers que l'enquête réglementaire, dans toutes les communes situées à 5 kilomètres de rayon autour de l'usine, n'avait provoqué aucune opposition, et que les avis des autorités locales étaient tous favorables, malgré l'expérience des inconvénients résultant d'une exploitation antérieure.

3° *Les Hautes-Bornes* (*Arcueil*).

A la date du 3 février 1877, un arrêté préfectoral refusa l'autorisation demandée par le sieur de Pauville d'établir une fabrique de sulfate d'ammoniaque aux Hautes-Bornes, commune d'Arcueil.

L'industriel s'adressa au Conseil d'État qui, à la date du 23 mars suivant, cassa l'arrêté et accorda l'autorisation.

Cet établissement est assurément celui qui a motivé le plus de réclamations dans ces dernières années. Les maires d'Arcueil, de Gentilly, de Montrouge et du XIV[e] arrondissement s'en sont plaints tout spécialement. Par votre ordre, Monsieur le Préfet, l'usine a été souvent visitée, et, par votre ordre aussi, il a été dressé des procès-verbaux de contravention chaque fois qu'on a constaté la non-exécution d'une prescription.

Dans ces derniers temps, votre administration n'a pas manqué de se montrer également rigoureuse à son égard, dès qu'elle a appris que le sieur de Pauville allait faire usage de plusieurs nouveaux appareils. Sur votre invitation, M. le maire d'Arcueil notifia à l'industriel qu'il ne pouvait, sans une nouvelle autorisation régulière, augmenter l'importance de sa fabrication. Le sieur de Pauville protesta contre cet avertissement, attendu, disait-il, que la décision du Conseil d'État du 23 mars 1877 avait omis de déterminer le nombre de ses colonnes de distillation. La question fut portée devant M. le ministre de l'agriculture et du commerce qui ne partagea pas notre manière de voir.

Il vous reste donc, Monsieur le préfet, à veiller à l'exécution des conditions imposées et à en prescrire de nouvelles, s'il est nécessaire. Deux de nos collègues, entre les mains desquels se trouve déjà depuis quelque temps le dossier de cette affaire difficile, doivent prochainement déposer au Conseil un rapport à cet égard.

Nous ne pouvons nous dissimuler, Monsieur le Préfet, les difficultés que rencontre l'exécution de vos arrêtés en matière d'établissements classés, et nous nous permettons de profiter de cette occasion pour appeler votre attention sur l'utilité d'une réforme de cette législation.

Les mesures de salubrité prescrites doivent être exécutées sous peine d'un procès-verbal de contravention ou de la fermeture de l'établissement. La première de ces sanctions est illusoire (1). La seconde peut avoir des conséquences trop graves sous le rapport économique et, parfois, sous le rapport même de la salubrité publique, pour permettre d'y recourir en dehors des cas exceptionnels.

Il nous semblerait très-utile que les contraventions en matière d'établissements classés, tout au moins lorsqu'il s'agit d'établissements de première classe, ne fussent plus poursuivies comme elles le sont maintenant en vertu de l'article 471, § 15 du code pénal, mais qu'une loi permît de les assimiler, quant à la pénalité, aux contraventions de grande voirie.

Nous venons de dire que la fermeture d'une usine, alors même qu'elle est, pour ainsi dire, imposée par les désagréments et les incommodités que le public éprouve, peut, d'autre part, présenter certains inconvénients. Une observation a été faite dans ce sens au sein de la commission, que nous croyons devoir vous signaler.

Une grande usine de vidanges des environs de Paris a été fermée, cette année, à la suite de plaintes très-nombreuses et dont la vivacité était assurément justifiée.

Au moment où la compagnie propriétaire de cet établissement a reçu l'ordre de cesser sans délai toute exploitation, elle y transportait journellement une moyenne de 800 mètres cubes de matières de vidanges. La voirie municipale était alors fermée. Il fallut que la compagnie fît des démarches auprès de M. le préfet de la Seine pour obtenir au plutôt l'autorisation d'envoyer ses vidanges à la Villette et, de là, à Bondy.

Pendant ce temps, un millier de fosses se trouvaient pleines, prêtes à déborder ou débordant, et, dans l'impossibilité de reprendre le service par bateaux, on en était réduit à recourir à des *allèges*.

(1) Les amendes s'élèvent de 1 à 5 francs, et, en cas de récidive, l'emprisonnement peut être prononcé pendant trois jours au plus.

Ces *allèges*, si elles étaient autorisées, n'ont pu l'être qu'avec exclusion de toute vidange à l'égout; mais, ne peut-on craindre que, dans cette circonstance, le nombre des déversements clandestins n'ait augmenté !

D'autre part, la voirie de Bondy était elle-même encombrée, et toutes les matières, ou, du moins, presque toutes, ont dû être évacuées à la Seine. jusqu'à ces derniers jours, par la rigole dite d'assainissement, qui passe à Pantin et à Aubervilliers.

La fermeture des usines dans lesquelles on traite des résidus et des déchets de toute sorte ne nous créerait-elle pas des inconvénients analogues ?

Il faut le reconnaître, ce sont des établissements nécessaires.

En terminant, Monsieur le Préfet, nous avons à vous parler de la communication que vous nous avez faite d'une note adressée par M. Sainte-Claire Deville à M. le ministre de l'agriculture et du commerce.

Nous avons répondu plus haut à cette partie de la note dans laquelle il est dit que les odeurs peuvent rendre endémiques certaines affections, telles que la fièvre typhoïde; nous n'ajouterons qu'un mot : il n'y a pas parallélisme entre le développement de l'infection et celui de la mortalité.

En ce qui concerne le mode de vidange à employer, M. Sainte-Claire Deville voudrait que toutes les matières fécales fussent déversées dans des tonneaux hermétiques qui seraient transportés par les égouts jusqu'à leur embouchure dans la Seine, de telle sorte que la vidange ne s'effectuât jamais que sous le sol. C'est là une question qui dépend exclusivement des attributions de M. le préfet de la Seine, comme toutes les questions relatives aux vidanges de Paris. Quoi qu'il en soit, la réalisation de ce programme exigeant tout d'abord la réfection de nos égouts sur de plus grandes dimensions, présenterait de sérieuses difficultés.

M. Sainte-Claire Deville propose de traiter les matières dans les usines au moyen d'appareils composés de cylindres en tôle munis à l'intérieur de palettes tournantes, et de saturer ces matières par du phosphate acide de chaux et de l'acide sulfurique. Il ajoute qu'un courant de vapeur ou d'air surchauffé devrait porter à 100 degrés au moins toute la matière afin d'y détruire tous les germes en chassant les matières odorantes. Ce sont là des conseils dont les industriels peuvent tirer parti et auxquels la haute personnalité scientifique de M. Sainte-Claire Deville donne un prix particulier. Mais il ne peut appartenir au Conseil d'hygiène d'indiquer à l'industriel le mode de fabrication qu'il devra suivre. Son rôle se borne à donner son avis sur l'opportunité d'autoriser telle ou telle usine qu'on se propose d'établir et d'exploiter dans telle ou telle condition, et à formuler les mesures de salubrité qu'il juge nécessaires, suivant la nature des matières employées, les dispositions intérieures de l'établissement et les procédés de fabrication.

En résumé, Monsieur le Préfet, la commission spéciale vous propose :

1° De signaler à l'attention de votre collègue, M. le sénateur, préfet de la Seine, la nécessité pour son administration de continuer à poursuivre sévèrement les auteurs des déversements clandestins de vidanges ou de matières infectes quelconques dans les égouts; — d'assurer un nettoyage aussi complet et aussi fréquent que possible des égouts ; — de hâter par tous les moyens l'achèvement de tous les travaux qui doivent amener à Paris 150,000 mètres cubes d'eau par vingt-quatre heures et porter à 400,000 mètres cubes le débit total des égouts ; — de poursuivre les études déjà entreprises pour augmenter ce volume d'eau dans d'énormes proportions, ce qui est indispensable pour obtenir des égouts les services qu'on en attend ; enfin de faire dans le plus bref délai l'expérience de la ventilation des égouts par des cheminées dans lesquelles on installerait des foyers puissants ; — d'ici là, de multiplier les obturateurs hydrauliques, inobstruables, dont il n'a encore été placé qu'un petit nombre sur divers point de Paris.

2° De transmettre à qui de droit notre vœu pour la modification de la législation spéciale des établissements classés ; — sans une pareille modification, aucune mesure prise à l'égard de ces établissements n'aurait de sanction suffisante.

Enfin, 3° d'inviter le service d'inspection des établissements classés à vous signaler avec

soin toutes les causes particulièrement graves d'insalubrité qu'il rencontrerait au cours de ses visites ordinaires dans les usines, et les améliorations qu'il lui semblerait bon d'indiquer; ces renseignements seraient, en effet, de nature à faciliter la tâche du Conseil d'hygiène dans l'étude des nouvelles prescriptions qui seront imposées aux fabriques dont les émanations peuvent contribuer à infecter la capitale.

Veuillez agréer, Monsieur le Préfet, l'assurance de nos sentiments dévoués.

*Le président :* SCHUTZENBERGER.
*Les membres de la Commission :* ALPHAND, Dr HILLAIRET, PÉLIGOT, DU SOUICH, F. BEZANÇON, *rapporteur*.

Adopté par le conseil d'hygiène, dans sa séance du 1er octobre 1880.

*Le président :* P. SCHUTZENBERGER.
*Le secrétaire :* F. BEZANÇON.

---

**Discours de M. ALPHAND au cours de la discussion.**

M. ALPHAND : Messieurs, plusieurs de mes honorables collègues m'ont posé des questions et demandé des explications sur les intentions de la municipalité parisienne.

MM. Cloëz et de Luynnes m'ont demandé en premier lieu si les travaux d'égouts et de pose de conduites d'eau et de gaz qui s'exécutent dans un grand nombre de rues ne pouvaient pas avoir l'influence fâcheuse au point de vue de la santé publique.

M. Voisin a signalé les mauvaise odeurs qu'exhalent les abattoirs de la Villette et que les vents régnants du nord et du nord-ouest ont pu rabattre sur les quartiers de Paris dont les habitants se plaignent de l'infection de l'atmosphère.

Mes honorables collègues, MM. Lalanne et Lagneau, préoccupés des conséquences de l'écoulement à l'égout des liquides des cabinets d'aisances, ont exprimé le désir d'entendre des explications sur les résultats de ce mode de vidange constatés jusqu'ici et sur les projets de l'administration à ce sujet.

Enfin notre éminent collègue, M. le baron Larrey, voudrait connaître en détail les projets de la ville de Paris pour augmenter le volume des eaux nécessaires au lavage de ses égouts, l'écoulement à l'égout des liquides provenant des déjections humaines ne paraissant admissible qu'à la condition de les *diluer* immédiatement dans une masse d'eau considérable.

Personne ne conteste la nécessité de construire des égouts dans les rues de Paris, qui en sont dépourvues, et dont le développement à ce jour est encore de 300 kilomètres; il faut aussi poser des conduites d'eau, car il ne suffit pas d'élever de l'eau et de l'emmagasiner dans des réservoirs, elle doit être amenée à la porte de chaque habitant. On doit également poser des conduites de gaz. Des travaux de cette nature exigent des terrassements d'une certaine importance, et il est hors de doute que des terres fouillées et exposées à l'air libre peuvent donner lieu à des exhalaisons et à des miasmes de nature à produire des fièvres intermittentes, lorsque ces terres contiennent des détritus végétaux en grande quantité; mais il est à peu près sans exemple que ces miasmes aient provoqué ou propagé des maladies zymotiques ou infectieuses comme celles qui ont sévi à Paris depuis l'hiver exceptionnel que nons venons de traverser. Il faut les attribuer sans doute à la rigueur de la température et à son action funeste sur les constitutions débiles. D'ailleurs, les terres remuées pour la construction des égouts et la pose des conduites renferment peu de détritus végétaux : le sol fouillé est composé principalement du produit des décharges publiques et souvent ce sol est formé de calcaire. Il est vrai que les fouilles ont fréquemment une couleur noire, désagréable, et qu'il s'en dégage de mauvaises odeurs; mais c'est là l'effet des fuites de gaz, et un éminent savant nous a fait connaître, à propos des odeurs de Paris, que si les émanations du gaz peuvent blesser l'odorat, elles ne donnent lieu, dans aucun cas, à la production de miasmes pouvant nuire à la santé publique. On rencontre aussi, mais exceptionnellement, dans les fouilles, quelques terres infectes; on procède alors, immédiatemeét, à leur désinfection, et quand leur volume est peu considérable, on les enlève aussitôt pour les porter aux décharges publiques.

Enfin, le volume des terres remuées dans chaque rue est relativement de peu d'importance et l'on procède en général avec une très-grande rapidité à la construction des égouts, afin que les terres fouillées restent exposées le moins de temps possible à l'action de l'air.

Je dois d'ailleurs vous faire remarquer, Messieurs, qu'il n'est pas possible de poser des conduites sous le sol des rues ni de construire des égouts au moment des gelées, ni au printemps et à l'automne, c'est-à-dire pendant la saison des pluies : il faut bien dès lors exécuter pendant l'été les travaux de cette nature et les inconvénients momentanés qui peuvent en résulter sont largement compensés par les avantages que doit en retirer la salubrité publique.

Les abattoirs de la Villette donnent lieu, comme l'a fait remarquer notre collègue M. le docteur Voisin, à des odeurs désagréables. Ces odeurs ne proviennent pas, comme on pourrait le croire, du *coche* qui reçoit les excréments et les instestins des animaux abattus : ces matières, en effet, sont énergiquement désinfectées et sont enlevées chaque jour. Les mauvaises odeurs qui se dégagent dans le voisinage des abattoirs de la Villette sont produites par la fonte des graisses, à laquelle il faut procéder immédiatement après l'abatage.

C'est là un inconvénient inhérent à tous les établissements de cette nature ; mais il a été notablement amoindri dans les nouveaux abattoirs de la Villette, par suite des précautions prises lors des travaux de construction. Il suffit, pour s'en convaincre, de se rappeler les odeurs insupportables qui empestaient le quartier Rochechouart, à l'époque où y étaient établis les anciens abattoirs.

Mais si l'on admet que les abattoirs placés au nord de Paris peuvent y envoyer quelques odeurs désagréables, que doit-on penser des établissements voisins d'Aubervilliers ?

Il existe aux portes de Paris, entre le chemin de fer du Nord et le canal, le long de la rue la Haie-Coq, à Aubervilliers, une agglomération d'usines traitant les matières animales et répandant des odeurs nauséabondes.

Ces odeurs, apportées à Paris par un vent du nord très-faible comme celui qui a régné pendant le mois d'août, et y rencontrant une atmosphère orageuse, pénètrent par la vallée de Flandre entre les collines de Montmartre et des Batignolles, suivent l'espèce de couloir que forme la rue Lafayette, et arrivent jusqu'à l'Opéra et dans diverses parties des IX^e^ et X^e^ arrondissements, qui sont les points de Paris où se sont produites les plaintes les plus vives. On peut dire à l'appui de cette hypothèse que, dès que le vent du nord a cessé, le 8 septembre, les mauvaises odeurs ont complétement disparu. Aucun des nombreux agents de la ville, chargés de faire des observations suivies à ce sujet, n'a signalé le retour d'odeurs nauséabondes depuis cette date.

Il paraît cependant que certaines odeurs répugnantes se seraient fait sentir de nouveau, mais beaucoup plus faibles, depuis le 23 septembre. Or, les vents du nord ont repris à cette époque. Dans la journée, le vent a une certaine force et l'odeur est dissipée ; le soir, le temps devient brumeux, le vent s'apaise et l'odeur se fait sentir par bouffées.

On ne saurait trop insister sur ce point important que ces émanations, si pénibles pour l'odorat, n'ont aucunement le caractère miasmatique et n'offrent pas de danger au point vue médical. Les dégagements d'hydrogène sulfuré, quelquefois d'hydrogène phosphoré et d'hydrosulfate d'ammoniaque qui peuvent provenir des usines, sont toujours très-désagréables à respirer, même à dose très-faible. Mais si l'hydrogène sulfuré est très-dangereux lorsqu'il est mélangé à l'air en proportion trop forte, les stations balnéaire sulfureuse montrent que, dans une certaine proportion et surtout à l'état libre, il est loin d'être *nocif*.

Ces odeurs, comme celles des égouts, bien que supportables, peuvent paraître plus ou moins répugnantes, mais rien n'autorise à penser qu'elles soient miasmatiques. Les véritables miasmes, ceux qui proviennent de toute une catégorie d'organismes vivants : *microbes* des cryptogames, *bactéries* et vibrions, dont plusieurs sont mortels, n'ont pas d'odeur et frappent sans nous avertir. La preuve évidente de l'innocuité des odeurs, au

point de vue de la santé publique, ressort des chiffres suivants : les plaintes au sujet des odeurs de Paris remontent au mois d'août, elles ont augmenté d'intensité et de vivacité jusqu'au mois de septembre. Or, le tableau de la mortalité pendant la première semaine du mois d'août constate 1,114 décès; le relevé de la semaine du 7 au 16 septembre n'en constate plus que 881, chiffre inférieur à la moyenne habituelle quand Paris est dans les meilleures conditions sanitaires.

Paris possède actuellement 15,325 tuyaux de chute de liquides des cabinets d'aisances à l'égout. Ces chutes sont installées en vertu et conformément aux dispositions d'un arrêté du 2 juillet 1867, de M. le baron Haussmann, l'éminent préfet de la Seine de cette époque. Cet arrêté, très-sagement conçu, prescrit en principe l'emploi d'une grande quantité d'eau pour que l'usage de ce mode d'écoulement ne présente pas d'inconvénient. Aussi les propriétaires qui ne veulent pas y recourir sont tenus d'avoir une distribution d'eau dans les cabinets, et de rejeter toutes les eaux pluviales ou ménagères dans le tuyau de chute afin de diluer les matières avant leur arrivée à l'égout. Le caveau où est établi l'appareil diviseur qui sépare les liquides des solides doit être complétement étanche et sans écoulement possible vers les égouts, de manière à ce qu'aucune partie solide ne puisse y arriver. Les déversements de l'appareil diviseur sont d'ailleurs constatés quand ils se produisent et constituent des contraventions de la part des vidangeurs.

Moyennant ces précautions, les tuyaux de chute ne donnent lieu à la production d'aucune odeur nuisible. Les égouts où ils se déversent ne dégagent pas d'odeurs plus sensibles que ceux où il n'en est pas établi. On peut s'en assurer dans la partie de l'égout de la rue de Rivoli que parcourent les nombreux visiteurs qui descendent chaque semaine dans les égouts. Ils témoignent en général leur étonnement du peu d'odeur qu'ils perçoivent, et cependant il existe dans cette partie de l'égout 162 tuyaux de chute de cabinets d'aisances.

On peut objecter que l'égout de la rue de Rivoli est l'objet de soins spéciaux. Le fait est exact; mais il faut bien admettre qu'avec des soins il est possible de recevoir dans les égouts, sans les infecter, les produits liquides des cabinets d'aisances. C'est une question d'eau et d'argent, et la municipalité parisienne n'a jamais hésité à s'imposer tous les sacrifices qu'exigent la salubrité et le bien-être des habitants.

Si les déjections humaines ne produisent pas d'émanations fétides lorsqu'elles sont diluées dans un grand volume d'eau, ne peuvent-elles pas transporter les microbes et les organismes vivants de nature nuisible, que les tuyaux de chute amènent dans l'eau des égouts? Il est incontestable que ces organismes sont entraînés par les eaux et que si celles-ci sont absorbées par les voies digestives, elles deviennent un moyen de propagation des maladies zymotiques et infectieuses.

Cependant, jusqu'ici, aucun fait ne permet de penser que ces microphytes, dont l'action *nocive* a été rigoureusement établie et dont plusieurs sont très-redoutables, se répandent dans l'air des égouts. Il résulte, au contraire, des travaux très intéressants du savant directeur de l'observatoire municipal de Moutsouris, qu'ils restent dans l'eau qui leur sert de véhicule. Ainsi les analyses sur l'air ambiant au moment des pluies constatent que le nombre des microbes est peu considérable, tandis qu'il devient énorme dans l'air sec. On sait qu'il suffit d'un lavage à grande eau pour en débarrasser complétement les chambres des hôpitaux qui en contiennent un si grand nombre. Indépendamment de ces données théoriques, l'expérience démontre que les vidangeurs et les égoutiers, qui devraient être les premiers atteints si les miasmes se répandaient dans l'air et pénétraient dans les voies respiratoires, sont à peu près complétement indemnes des maladies épidémiques. On peut objecter, comme l'a fait notre collègue M. Léon Colin, que cela tient à ce que ces ouvriers sont acclimatés pour ainsi dire à l'air infect qu'ils respirent. L'objection ne serait pas exacte, en tout cas, pour le choléra, qui n'apparaît heureusement qu'à de longs intervalles. D'ailleurs, le personnel des égoutiers est composé, en majorité, d'ouvriers nomades qui ne sont nullement acclimatés à l'air des égouts.

Quoi qu'il en soit, il est certain que si l'écoulement à l'égout des liquides provenant des déjections humaines peut faire naître quelques appréhensions, évidemment très-exagé-

rées, ce mode de vidange réalisera immédiatement d'immenses avantages, dont le principal sera de faire disparaître 80,000 fosses fixes donnant lieu, par leurs tuyaux d'évent, à des émanations délétères d'hydrogène sulfuré et phosphoré qui se répandent constamment dans l'atmosphère. Ces émanations sont rapidement dissipées par le vent, quand il souffle avec une certaine force; mais lorsque le temps est lourd, le matin surtout, quand le centre de Paris est enveloppé d'un brouillard, toutes ces odeurs fétides restent suspendues au-dessus des maisons, s'abaissent dans les rues et atteignent, dans tous les cas, les maisons situées sur les points élevés de la ville.

Les habitants des quartiers hauts peuvent constater cette cause d'infection de l'air, le matin et le soir. Les ingénieurs du service municipal l'ont signalée dans leurs propositions relatives à l'assainissement de Paris, et tout indique que c'est là *une des raisons principale des mauvaises odeurs de Paris.*

La suppression des fosses fixes de Paris et de leurs tuyaux d'évent est donc l'une des réformes principales que doit poursuivre l'administration municipale pour assainir Paris, et c'est le motif déterminant qui a conduit le Conseil municipal à voter la substitution, dans un délai suffisant pour sauvegarder tous les intérêts légitimes, du mode d'écoulement à l'égout au mode actuel de vidange.

Les procédés actuels de vidanges, indépendamment de l'incommodité qu'ils présentent pour la population, deviennent intolérables par suite des mauvaises habitudes et de la négligence des vidangeurs. Malgré des règlements sanctionnés, il est vrai, par une pénalité insuffisante, les vidangeurs n'hésitent pas, trop souvent, pour diminuer leur labeur, à infecter l'air des rues et des égouts. Les procédés actuels ont d'ailleurs l'immense inconvénient d'exiger l'établissement de dépotoirs à des distances assez rapprochées de Paris; et ces établissements qui sont la conséquence nécessaire de 80,000 fosses fixes existant encore à Paris forment aujourd'hui à la capitale comme une ceinture de mauvaises odeurs qui se répandent successivement dans tous les quartiers de Paris, suivant la direction du vent.

Il ne paraît pas démontré que, sauf les usines d'Aubervilliers, de Gentilly-Arcueil et de Billancourt, qui sont les plus rapprochées de Paris, ces dépotoirs aient contribué aux odeurs désagréables qui ont atteint Paris en août et en septembre derniers. Mais tous ces établissements, aussi bien que le dépotoir municipal de Bondy, sont une cause certaine d'infection pour les localités où ils sont installés, et Paris ne peut pas, à moins de nécessité absolue, infecter ses voisins pour se débarrasser des détritus de toute sorte que produit cette énorme agglomération d'êtres humains et d'animaux.

Il ne faut pas, d'ailleurs, demander l'impossible, et l'on n'évitera jamais complétement la production d'émanations plus ou moins désagréables, plus ou moins répugnantes, au milieu de cette réunion de deux millions d'habitants et de plusieurs centaines de milliers d'animaux, chiens, chats, chevaux, bétail, volaille, etc., etc.

Votre commission, Messieurs, admet qu'on peut attendre de bons résultats du systéme d'écoulement des déjections humaines à l'égout, mais elle met à l'application de ce système, qui demande, d'ailleurs, un certain temps pour être réalisée, une condition absolue : la disponibilité d'un énorme volume d'eau pour diluer les matières avant de les jeter à l'égout.

C'est ainsi que les villes de Londres et de Bruxelles ont pu supprimer, depuis de longues années les fosses fixes, en projetant à l'égout toutes les matières fécales, ce qu'on ne demande pas pour Paris, où les liquides seuls seront écoulés. Dans ces villes, les cabinets d'aisances, sont munis d'une distribution d'eau abondante ; les cuvettes sont constamment pleines d'eau s'écoulant d'elle-même, en l'absence de toute manœuvre, dès que les déjections humaines sont déposées dans ces cuvettes ; la dilution se fait largement, sans que les matières touchent jamais aux parois des tuyaux qu'elles parcourent. Le problème à résoudre consiste donc à mettre à la disposition des habitants beaucoup d'eau.

La ville de Paris a résolu une partie du problème. Par son nouveau traité avec la compagnie des eaux, chaque habitant peut avoir, pour la somme minime de 4 francs par an, un robinet libre dans son cabinet d'aisances. Les propriétaires n'auront plus dès lors inté-

rêt à ménager l'eau comme ils le font aujourd'hui, puisqu'ils ne payeront qu'une somme fixe très-peu élevée, quel que soit le volume d'eau consommé. Ils n'auront pas non plus à se préoccuper de dépense de la vidange des fosses dès que les liquides s'écouleront à l'égout.

Que faut-il dès lors pour réaliser tous ces avantages que doit procurer le nouveau mode d'écoulement des déjections humaines! De l'eau en quantité considérable, augmentant de volume à mesure que la densité de la population s'accroîtra.

Cette partie du problème n'a pas échappé à la sollicitude du Conseil municipal et de l'administration de Paris.

Dès le mois de juillet 1878, le directeur actuel des travaux de Paris signalait, dans une note développée, la nécessité d'augmenter immédiatement de 150,000 mètres cubes par jour le volume d'eau dont on dispose aujourd'hui.

En réunissant toutes les ressources actuelles, la ville de Paris peut disposer d'un volume de 385,000 mètres cubes par vingt-quatre heures, soit 200 litres environ par habitant. Il y a là déjà une ressource considérable, car, autrefois, on considérait une distribution de 80 litres par habitant comme devant suffire à tous les besoins publics et privés. Bruxelles, qui cependant lave abondamment ses cabinets d'aisances et ses égouts recevant, sans qu'il s'en dégage d'odeur répugnante, toutes les déjections humaines, ne dispose que de 100 litres environ par habitant. Mais si Bruxelles fait tout ce qui est nécessaire au bon état de son régime souterrain, on s'y préoccupe peu d'assainir le sol des voies publiques, et, sous le rapport de l'entretien de ses rues, Paris a une incontestable supériorité sur toutes les autres capitales. Par suite, les besoins en eau y sont plus considérables.

Il faut remarquer, au reste, que le volume sus-indiqué de 385,000 mètres cubes d'eau n'est pas constant. Pendant l'été, le débit des sources de la Dhuys et de la Vanne diminue; le canal de l'Ourcq, alimenté par la rivière de ce nom, voit également diminuer son débit. Les machines hydrauliques de Saint-Maur perdent une partie de leur force; enfin, les aqueducs de la Vanne subissent souvent, pendant l'été, par suite de la différence de température de l'eau et de l'air ambiant, des dégradations qui obligent à suspendre le service. Le volume d'eau disponible devient alors inférieur à 300,000 mètres cubes; et souvent certaines sources d'alimentation disparaissent complétement : il faut alors cesser l'arrosage et suspendre momentanément le lavage des égouts et des caniveaux.

Cette situation n'est pas tolérable; elle est depuis longtemps l'objet des vives préoccupations des administrateurs de la cité qui, jusqu'à ces derniers temps, n'avaient pas trouvé le moyen d'y remédier à bref délai et sans dépenses excessives pour la caisse municipale.

Dès 1867, M. le baron Haussman soumettait au Conseil municipal un projet consistant à dériver 10 mètres cubes par seconde des eaux de la Loire pour amener à Paris, après avoir arrosé la Beauce, 500,000 mètres cubes d'eau par vingt-quatre henres.

Toutes les dépenses devaient être faites par la Compagnie qui sollicitait la concession de l'exécution des travaux, moyennant l'engagement par la ville de Paris de payer, pendant cinquante ans, une annuité de 3,500,000 francs, représentant le prix de 2 centimes par mètre cube d'eau livré.

Ce projet n'a pu être réalisé; d'abord, à cause de l'opposition faite par les riverains de la Loire à l'enlèvement de 10 mètres cubes d'eau par seconde dans un fleuve qui en débite 27 seulement au moment de l'étiage; et, ensuite, à cause de l'impossibilité où la Société financière a été de se constituer.

Depuis, un nouveau projet, ayant le même but en ce qui regarde Paris, a été présenté à l'administration. Uune société comprenant des financiers considérables, appuyée par des sénateurs et des députés des départements intéressés, s'est constituée en vue de prendre 18 mètres cubes d'eau par seconde dans la Loire au-dessus de Cosne, et de faire alors un canal de navigation et d'irrigation.

Ce canal se bifurquerait au-dessus d'Orléans; une branche formerait jusqu'à Angers un canal latéral à la Loire, ce qui donnerait satisfaction aux riverains de ce fleuve; l'autre

traverserait la Beauce, qu'elle irriguerait, et elle amènerait 580,000 mètres cubes d'eau à Paris en vingt-quatre heures, à la cote de 80 mètres au-dessus du niveau de la mer, cote suffisante pour permettre une distribution dans Paris. Une commission du Conseil municipal examine cette importante affaire et paraît disposée à la résoudre favorablement, si la Société demanderesse consent à réduire le chiffre de son annuité et prend l'engagement de terminer la branche du canal amenant l'eau à Paris dans un petit nombre d'années.

Il peut y avoir là une ressource précieuse pour l'avenir; mais ce n'est pas la solution immédiate que réclame impérieusement l'intérêt de la salubrité. Aussi, le Conseil municipal, en attendant l'exécution du projet de dérivation de la Loire, a adopté d'autres mesures, qui sont actuellement en cours de réalisation.

Les eaux des sources de la Dhuys et de la Vanne donnent aujourd'hui 110,000 mètres environ par vingt-quatre heures.

Le Conseil municipal a adopté et les ingénieurs exécutent un projet de travaux ayant pour but d'amener les eaux de *Cochspies* et de construire un aqueduc au Marois, qui permettront d'élever le débit à 140,000 mètres.

Les habitants de Paris auront donc à bref délai d'abord 140,000 mètres d'eau de source pure, limpide, fraîche en toute saison, pour les besoins domestiques. Cette eau leur sera amenée par une canalisation spéciale, et c'est l'établissement de cette canalisation qui bouleverse aujourd'hui, en grande partie, les rue de Paris. Une seconde canalisation alimentée en eau de l'Ourcq, de la Seine ou de la Marne, assurera les services des fontaines publiques, de l'arrosage des rues et surtout du lavage des égouts. Elle est destinée également à desservir les établissements industriels, dont la consommation augmente constamment.

Pour que ces divers services soient dotés suffisamment à bref délai, le Conseil municipal a adopté la combinaison suivante, qui permettra d'arriver rapidement au but poursuivi, sans exiger un capital trop considérable.

On va établir 14 nouvelles machines élévatoires de 150 chevaux chacune, puisant dans la Seine 150,000 mètres cubes d'eau par jour, qui, ajoutés aux 385,000 dont on dispose aujourd'hui, donneront 540,000 mètres cubes environ, soit le volume considérable, et que peu de villes possèdent, de 370 litres par habitant.

Ces machines, établies pour la plupart au-dessus des usines d'Ivry, fourniront des eaux très salubres qui, assurément, sont moins fraîches et moins claires que les eaux de sources, mais qui, dans tous les cas, seront bien suffisantes pour le lavage des ruisseaux et des égouts.

Le projet des travaux est approuvé par le Conseil municipal depuis le mois de juillet dernier; le concours pour la construction des machines est annoncé pour la fin de ce mois; les enquêtes pour l'expropriation des terrains nécessaires à l'établissement des machines et des réservoirs sont terminées; l'administration municipale n'attend plus que la déclaration d'utilité publique qu'elle sollicite du Gouvernement pour se mettre à l'œuvre.

L'ensemble de ces mesures donnera évidemment satisfaction aux besoins les plus pressants, mais il faut prévoir qu'on aura par la suite de nouvelles exigences à satisfaire tant à cause des habitudes de soins personnels que l'eau abondante et à bon marché donnera aux habitants, que par suite de l'accroissement constant de la population parisienne. Avant peu, les 70 litres d'eau potable distribués pour les besoins domestiques ne suffiront plus. Aussi, dès aujourd'hui, les ingénieurs du service municipal recherchent-ils, dans la vallée de la Seine et dans les vallées de ses affluents, de nouvelles sources pour les amener à Paris.

Le Gouvernement est saisi des projets de la ville de Paris pour changer le mode de vidange, assainir l'eau de ses égouts et assurer la désinfection de la Seine. Si les pouvoirs publics ne sont pas arrêtés par de prétendues manifestations de l'opinion publique qu'exagèrent le mobile de l'intérêt privé et l'ignorance des questions à résoudre, Paris sera délivré à jamais des inconvénients qui ont ému sa population et verra s'améliorer

encore les conditions de salubrité qui déjà lui donnent un des premiers rangs parmi les grandes cités.

Sur la demande de MM. le baron Larrey et Lalanne, le Conseil émet le vœu que le rapport de la commission et les observations présentées par M. Alphand au cours de la discussion soient insérés dans le *Journal officiel.*

M. Jules Cambon, secrétaire général de la préfecture, propose de renvoyer à la commission chargée de l'étude des causes de l'infection de Paris l'examen des modifications qu'il pourrait y avoir lieu d'introduire dans la législation spéciale des établissements classés.

Cette proposition, mise aux voix, est adoptée.

Pour extrait :

*Le secrétaire du Conseil :* Fernand BEZANÇON.

---

La question discutée au Conseil d'hygiène a été reprise au Conseil municipal et M. Alphand y a développé à nouveau ses projets pour l'avenir.

Or, M. Barral, secrétaire perpétuel de la Société nationale d'agriculture et rédacteur du *Journal de l'agriculture,* M. Barral, qui a charge d'âmes..... d'agriculteurs, pense naturellement aux besoins de son troupeau, comme dirait l'abbé Moigno, et voici les critiques qu'il fait à tous ces projets grandioses et fort coûteux dans son dernier numéro du 16 octobre dernier.

## Engrais des villes.

La discussion de la question qu'on a appelée les odeurs de Paris a pris une grande ampleur devant le Conseil municipal. M. Alphand, directeur des travaux de la ville et ingénieur très-distingué, a fait un tableau magistral de l'ensemble des travaux souterrains que Belgrand a commencés, et qu'il continue maintenant afin d'assurer la salubrité publique. Amener beaucoup d'eau dans le but de bien laver les rues et les maisons et d'enlever tout ce qui peut se diluer, tel est le projet primitivement conçu par Belgrand qui l'a mis en partie à exécution avant de mourir, et dont l'achèvement en est aujourd'hui poursuivi. Seulement, on avait d'abord pensé que le volume total que les égouts entraîneraient chaque jour moyen, serait de 100,000 mètres cubes. On est passé à 200,000, puis à 300,000, et dans sa dernière harangue au Conseil municipal, M. Belgrand avance le chiffre de 400,000. C'est un véritable fleuve. Or, si nous voyons que les ingénieurs se sont occupés des moyens de faire arriver beaucoup d'eau dans Paris, nous n'apercevons nullement qu'ils aient conçu des moyens suffisants pour faire une colature salubre et efficace de tout le liquide nauséabond ramassé. On a renoncé pour l'avenir, avec raison, au déversement pur et simple dans la Seine qu'on n'a pas le droit de rendre indéfiniment infecte. On fait des travaux d'irrigation à Gennevilliers et on se propose de les étendre à Saint-Germain ou dans quelques autres communes des environs. Mais il ne nous paraît pas qu'on se rende compte suffisamment de l'étendue que devraient occuper les champs arrosés, pour pouvoir utiliser la totalité de l'eau. En effet, 400,000 mètres par jour correspondent à 4,600 litres par seconde; c'est, dans le Midi, de quoi arroser 4,600 hectares, et on n'y pratique les irrigations que du 1er avril au 30 septembre. Si l'on a de l'eau à déverser sur les champs toute l'année, il faut au moins le double, peut-être le triple ou le quadruple, pour que la terre ne soit pas saturée et dans l'impossibilité de produire des récoltes. D'ailleurs à l'époque des grandes pluies, des neiges, des gelées intenses, etc., les égouts ne cesseront pas de fonctionner; au contraire, et alors que fera-t-on du cours d'eau fétide qui n'aura pas d'embouchure? Pour nous, dès qu'on admet le système des égouts lavés par une eau abondante, il faut absolument songer à un collecteur qui aille jusqu'à la mer, mais qui, sur son parcours, pourra fournir de l'eau fécondante à tous les agriculteurs qui en demanderont. On rencontrera de vastes surfaces qui, dans les saisons convenables, pourront utiliser une plus ou moins grande quantité du cours d'eau artifi-

ciel. Cette idée a été reprise devant le Conseil municipal. Les évènements amèneront, un jour ou l'autre, son exécution.

La *Revue des Deux-Mondes,* dans son numéro du 1er octobre, a publié un article de M. Aubry-Vitet, qui propose d'appliquer un système d'épuration employé avec succès à la papeterie d'Essonnes, sur 10,000 mètres cubes d'eaux insalubres que l'usine émet chaque jour. Le système d'épuration consiste à traiter les eaux par de la chaux, à raison de 250 grammes par mètre cube. C'est un des moyens dont on fait usage à Reims, également pour des eaux d'usines. Mais il n'est pas du tout démontré que la chaux produirait un effet également efficace sur des eaux d'égout contenant les matières des fosses d'aisance. Déjà aujourd'hui, 15,000 fosses d'aisance, à Paris, envoient leurs liquides directement aux égouts. Si le projet soutenu par M. Alphand est exécuté, ce seront plus de 100,000 fosses qui s'y videront. L'action de la chaux aura bien pour résultat de clarifier les eaux d'égout, mais elle ne leur enlèvera pas les parties solubles qui, au bout de quelque temps, reproduiront l'infection. Il y aura toujours un fleuve nauséabond dont il faudra se débarrasser. Le problème ne sera pas résolu, il sera seulement compliqué par la construction d'immenses bassins d'épuration dans lesquels il faudra, chaque jour, amener 100 tonnes de chaux, et d'où il faudra retirer 400 à 500 tonnes de produits. Énorme manipulation, montagne de produits à enlever et milliers d'hectares nécessaires pour les répandre!

Les travaux souterrains des égouts de Paris sont une œuvre admirable qui était indispensable et qui fait le plus grand honneur aux ingénieurs, mais il faudra prendre bravement le parti de la compléter par un grand canal collecteur qui ira jusqu'à la mer. Quant à la vidange directe des fosses d'aisances dans les égouts, même lorsqu'on la limite aux parties liquides, cela ne nous paraît pas une idée aussi heureuse. Nous lui préférons de beaucoup la désinfection permanente des fosses et l'envoi des matières des vidanges vers des plaines lointaines et isolées, où l'on permettrait l'établissement de fabriques de sulfate d'ammoniaque et de poudrette. Dans le système de la vidange directe, à l'égout, de tous les liquides des fosses, on supprime absolument la fabrication du sulfate d'ammoniaque par les urines, et il ne reste comme source de ce produit si utile à l'agriculture que les eaux ammoniacales du gaz. Il peut être très-avantageux pour les Compagnies de gaz d'éclairage qu'on supprime la concurrence que leur font les fabriques de sulfate d'ammoniaque traitant les eaux vannes des fosses d'aisances. Elles vendront, en effet, leur sulfate beaucoup plus cher; elles le vendaient naguère de 25 à 30 fr., elles le vendent aujourd'hui 50 fr. et plus par 100 kilog., parce que l'agriculture reconnaît de plus en plus l'efficacité de cet engrais. Que, dans les grandes villes, on ne puisse plus ramasser les urines, les Compagnies du gaz y trouveront un grand avantage, mais l'agriculture y perdra. Il faut ajouter encore que les matières vertes des fosses, employées directement dans les terres, sont un excellent engrais, dont, dans l'intérêt de l'agriculture, il ne faut pas diminuer la quantité et la qualité par des lavages. Ce sont là des considérations dont nous croyons qu'on devra tenir compte, car elles sont d'accord avec la pensée de protéger efficacement la salubrité publique. Et d'ailleurs quand on parle de l'intérêt de l'agriculture, on a directement en vue la production des subsistances, et par conséquent l'intérêt général des populations.

---

## L'ACIDE SALICYLIQUE

### A L'USAGE DES ÉLEVEURS ET DES VÉTÉRINAIRES (1)

De nombreuses observations ont été faites, depuis quatre ans, en Angleterre et en Allemagne, au sujet de l'action curative et préventive de l'acide salicylique pour les maladies du bétail, ainsi que sur la préservation des substances alimentaires qui font la base de l'alimentation des bestiaux.

---

(1) Extrait du *Monthly Magazine of pharmacy, chemistry and medicine*; London, July 1880, et reproduit par le *Journal de médecine vétérinaire pratique et de zootechnie*; Paris, août 1880.

Nous allons essayer de résumer brièvement ici les principaux résultats obtenus jusqu'à présent par les éleveurs et les vétérinaires compétents qui se sont occupés de cette question importante. On verra qu'il s'agit surtout de combattre la propagation des bactéridies spécifiques aux phénomènes charbonneux dans l'économie.

### ÉRYSIPÈLE, VARIOLE ET ANGINE DES PORCS

L'érysipèle, l'angine et la variole des porcs sont combattues victorieusement au moyen de l'acide salicylique. C'est ainsi que, d'après certains éleveurs allemands, l'*érysipèle* diminue et finit par disparaître complétement, lorsqu'on administre aux porcs malades 0gr.50 d'acide salicylique, huit fois en quatre heures, c'est-à-dire chaque demi-heure. L'acide salicylique doit être dissous dans $^1/_2$ litre d'eau. On continue ensuite le traitement en donnant à l'individu malade la même dose trois fois par jour : le matin, à midi et le soir. Un ou deux jours après le commencement des soins, l'animal a généralement repris son appétit. On n'a plus alors qu'à mélanger environ 0gr.30 d'acide salicylique en solution aqueuse, par jour, à la nourriture de l'animal traité.

L'*angine* des porcs, soit à l'état épizootique, soit à l'état sporadique, se traite de la même façon, mais en employant des doses doubles. Lorsque l'animal manifeste certaines dispositions d'appétit, ce qui n'est pas rare au début du croup sporadique, on lui administre l'acide salicylique avec du lait caillé.

Pour la *variole*, on administre, par tête, environ 0gr.3 d'acide salicylique dissous dans $^1/_2$ litre d'eau et mélangé à la nourriture. Après trois à cinq jours de ce traitement, la guérison commence. Autant que possible, pour soigner ces diverses affections, on doit prendre la maladie à son début; l'acide salicylique donne alors de très-bons résultats dans la guérison de ces maladies.

Il arrive souvent que les résidus de brasseries, de distilleries et de raffineries, tels que restes de pommes de terre, de betteraves, de grains, et quelquefois même le trèfle, qu'on emploie à l'alimentation des animaux, présentent le grave inconvénient de leur occasionner certaines maladies provenant des bactéries et des ferments qu'ils renferment.

Un éleveur, qui s'est longtemps occupé de cette question, a bien voulu nous communiquer à ce sujet le renseignement suivant :

« Un taureau de prix, récemment acheté, se trouva subitement enflé sur un pâturage de trèfle et tous les efforts tentés par la médication usuelle demeurèrent sans résultat, si bien que le vétérinaire se disposait à l'opérer. Un des assistants proposa de surseoir à l'opération et donna l'idée d'essayer l'acide salicylique. On en administra à l'animal 2 grammes, à plusieurs reprises, dans l'espace d'une demi-heure, et peu de temps après, il fut rétabli. Aussitôt après la première dose, les troubles internes s'étaient calmés sensiblement, la tension du ventre avait diminué et des gaz s'échappèrent en abondance. »

Le même éleveur affirme que, depuis qu'il mélange à ses résidus de distillerie 1 gramme d'acide salicylique par tête de bétail, il n'a plus jamais vu apparaître les gonflements (flatuosités) du ventre de l'animal.

L'absorption de 1 ou 2 grammes, par jour et par tête de bétail, est un excellent moyen préventif qui a toujours réussi aux éleveurs qui n'ont pas reculé devant cette dépense apparente.

Il convient de signaler ici un autre inconvénient que présente l'emploi des résidus de brasseries et de distilleries pour l'alimentation. Ce régime provoque le développement de germes microscopiques dans le vagin de la vache. Quand ce cas se présente, on administre une injection tiède de 1 gramme d'acide salicylique par $^1/_2$ litre d'eau.

L'acide salicylique se recommande aussi pour la guérison de la diarrhée des veaux et des vaches, et de la fièvre de lait.

Pour la diarrhée des vaches, qui souvent est un indice d'avortement, on emploie 1 gramme d'acide salicylique par tête, en trois fois et par jour. Pour les veaux, la dose peut aller à 0gr.5. Quand il y a inflammation du pis de la vache, on le frictionne avec une pommade formée de saindoux malaxé avec de l'acide salicylique (250 grammes de

saindoux pour 5 grammes d'acide salicylique), tout en donnant, trois fois par jour, 1 gramme d'acide salicylique dissous dans de l'eau.

La fièvre de lait se traite de la même manière; mais les doses sont fixées à $^1/_2$ gramme par demi-heure, pour six doses successives.

Les rhumatismes, dont les porcs sont si souvent atteints à la suite d'un refroidissement ou d'une alimentation défectueuse, sont traités maintenant avec succès au moyen du salicylate de soude. La guérison vient entre le quatrième et le huitième jour. La dose recommandée par les éleveurs varie de 8 à 10 grammes par jour. La meilleure manière d'administrer le médicament consiste à en verser la solution dans la gueule de l'animal au moyen d'une cruche en grès; on doit autant que possible éviter l'emploi de vases de verre qui pourraient facilement se briser.

Nous allons terminer cet examen rapide des services que rend l'acide salicylique aux éleveurs, en traitant successivement son emploi dans le mal de rate, la morve, la pépie, le couvain et en indiquant la manière la plus avantageuse de préparer les boissons salicylées pour une exploitation quelque peu importante.

M. Otto Ludloff, grand éleveur à Friedrichwerth, près Gotha, assure qu'après une expérience de quatre années il a été convaincu des effets remarquables qu'il a obtenus en soumettant son bétail au traitement salicylé. Le charbon, qui règne pour ainsi dire à l'état endémique dans son district, lui faisait de nombreuses victimes; aujourd'hui, au moyen de son traitement préventif antiseptique, il affirme n'avoir plus de sujets attaqués.

Les doses administrées doivent être calculées approximativement d'après le poids de l'animal et l'on compte généralement que 1 gramme d'acide salicylique répond à une vache ou à un cheval, à 3 ou 5 porcs ou à 10 moutons. Un bœuf ou un taureau ont besoin de $^1/_2$ gramme par jour. Cette prophylaxie s'applique avec le plus grand succès au charbon (mal de rate).

Les résultats surprenants obtenus pour prévenir cette dernière maladie si fréquente du bétail ont été publiés par ordre du secrétaire d'État pour le duché de Saxe-Cobourg-Gotha (1), et ont contribué puissamment à la mise en pratique de cette nouvelle doctrine prophylactique (2).

Voici comment on opère en pratique :

On pèse tous les matins la quantité d'acide salicylique proportionnée au nombre ou à la classe d'animaux en traitement et l'on verse cet acide dans un vase en grès. (Des vases en fer communiqueraient une coloration violette à la solution.) On ajoute ensuite peu à peu la quantité d'eau bouillante nécessaire à la dissolution, en comptant qu'il faut environ $^1/_2$ litre d'eau chaude pour 1 gramme d'acide salicylique.

Il est indispensable que cette préparation soit faite par un homme de confiance capable de comprendre ce qu'il y a d'important à cette manipulation.

Lorsque les animaux sont au pâturage, on leur fait avaler leur portion d'acide mêlé avec du sel et du son.

L'acide salicylique rend également de très-grands services à l'élève de la volaille, surtout dans les cas de dyssenterie et cette sorte d'affection diphtérique que l'on nomme *pépie*, ainsi que dans la septicémie épizootique des oies, qui offre une certaine analogie avec le charbon. Ces maladies sont enrayées au début, prévenues ou rapidement guéries lorsqu'on a la précaution d'ajouter une solution d'acide salicylique dans l'eau où se désaltèrent la volaille ou les oies. On administre aussi souvent, pour plus de facilité, des pilules ou boulettes faites avec de l'acide salicylique, du son et du miel.

### MORVE

La morve et les maladies qui en approchent sont causées par des microbes qui se multiplient avec une prodigieuse rapidité (expériences du professeur Zürn). Le docteur Ger-

(1) Voir n° 184 du *Journal de Gotha*, 1877.
(2) Voir la *Gazette de Cologne*, 25 mai 1880.

lach, dans les *Annales du collége vétérinaire de Hanovre* (1868), a établi que les chevaux atteints par cette infirmité peuvent être guéris par l'usage interne et externe d'acide phénique à 1 pour 100 (solution aqueuse) et par des frictions d'une pommade phéniquée à $^{1}/_{10}$.

D'un autre côté, l'acide salicylique, tout en amenant des résultats semblables, présente plus de garanties que le phénol, parce qu'il ne possède pas comme ce dernier les propriétés caustiques et toxiques qui pourraient amener de graves accidents à cause des doses élevées que l'on doit employer et parce qu'il n'a pas de goût appréciable, ni d'odenr. Dans tous les cas, lorsque l'on soupçonne l'apparition de la morve dans une écurie, il faut immédiatement changer le lieu d'habitation des chevaux.

Avant le transfert dans une nouvelle écurie, il faut les bien laver avec une solution de 3 grammes d'acide salicylique par litre, et surtout bien veiller à un bon lavage des narines et de la bouche. On répète ce lavage salicylé au moins trois fois par jour.

On passe ensuite aux écuries. On les lave soigneusement avec de l'eau salicylée; on les purifie par des fumigations à l'acide salicylique ou au phénol, en même temps qu'on lave à l'eau salicylée bouillante les mangeoires et les auges, qu'on laisse sécher à l'air. Trois jours après ce nettoyage, on blanchit les murs à la chaux.

Il ne nous reste plus à parler que du traitement du couvain des abeilles. On éloigne cette maladie des ruches en faisant dans l'intérieur de celles-ci de légères fumigations salicyliques et en mélangeant au miel, qui sert de nourriture aux abeilles, quelque peu d'acide salicylique. Cette mesure est une excellente précaution, surtout au printemps (1).

On recommande d'ajouter, à 150 grammes miel, de 30 à 40 gouttes solution d'acide salicylique dans l'alcool (à 250 grammes par litre).

Quant à la pommade salicylée, on doit la recommander pour le pansement des plaies de toutes natures que les chevaux et en général le bétail sont susceptibles d'avoir, comme piqûres de mouches ou écorchures de harnais. Ses effets sont toujours suivis d'un bon résultat et l'on ne saurait trop inviter les éleveurs et amateurs de chevaux à s'en prémunir contre ces accidents. »

---

L'emploi que les vétérinaires ont fait depuis cinq ans de l'acide salicylique, sans s'être jamais aperçus qu'il ait incommodé les animaux doit rassurer, il nous semble, les hygiénistes qui le proscrivent avec tant d'ardeur chez les hommes.

En effet, une chasse à l'acide salicylique, qui ne s'explique pas, est organisée par des chimistes sans ouvrage. Des dix-millièmes (la dose recommandée ne dépasse pas 10 à 12 grammes par hectolitre) de ce préservatif bienfaisant sont cherchés dans le vin, dans la bière, et dénoncés impitoyablement. Au lieu de boissons saines, on préfère, sans doute, nous voir boire des vins filants et de la bière pourrie. Dr Quesneville.

---

# SUR LE DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU NICKEL ET DU COBALT

Par MM. H. Frésénius et F. Bergmann.

(Extrait du *Journal de Frésénius*, t. XIX, livr. 3, p. 314-327.)

W. Gibs (2) et C. Luckow (3) ont fait connaître, il y a longtemps déjà, le dosage du nickel et du cobalt par l'électrolyse. Cependant, pour ces deux métaux, ce procédé n'a pas été adopté aussi généralement, ni aussi vite que pour le cuivre.

Cela tient sans doute à ce que leur séparation complète par voie électrique est moins facile à exécuter. On n'a connu que graduellement les circonstances qui favorisent ou

---

(1) Voir l'*Agricoltura Italiana*, mai 1880, p. 228-235.
(2) *Journal de Frésénius*, t. III, p. 334.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXVII, p. 235.

qui entravent cette opération ; et les travaux les plus récents ne renferment pas de préceptes suffisamment sûrs et pouvant convenir à l'usage général.

C'est pourquoi nous n'avons pas cru inutile de communiquer nos propres expériences où, mettant à profit les observations de nos devanciers, nous avons cherché à déterminer les conditions exactes dans lesquelles on puisse, dans tous les cas, compter sur un bon résultat.

Les travaux publiés jusqu'à présent sur le sujet qui nous occupe sont dus principalement à W. Gibbs (1), C. Luckow (2), à la Direction des mines de Mansfeld (3), à Herpin (4), F. Wrightson (5), Ph. Schweder (6) et W. Ohl (7).

Nous les résumerons ici très-brièvement et seulement dans ce qu'ils ont de plus essentiel.

Le nickel et le cobalt ne sont pas précipités par le courant électrique dans des solutions renfermant un acide minéral libre. Ils sont, au contraire, intégralement séparés, dans des solutions ammoniacales, et dans les solutions de leurs cyanures dans le cyanure de potassium.

D'après Luckow (8), le courant précipite aussi les deux métaux d'une solution neutre de leur sulfate, additionnée d'acide acétique, tartrique ou citrique. Luckow semble avoir employé aussi ce procédé pour doser quantitativement ces métaux ; mais il n'existe pas dans ses Mémoires d'indications précises à cet égard.

Toutes les autres publications relatives à ce dosage se rapportent aux solutions ammoniacales dont, jusqu'à présent, on a obtenu le plus facilement un précipité complet et commode à peser.

Pour que l'opération réussisse, la solution doit contenir un excès suffisant d'ammoniaque libre, le bain devant rester alcalin pendant toute la durée de l'opération.

La formation du précipité est favorisée par la présence du sulfate d'ammoniaque. Le phosphate de soude agirait dans le même sens, d'après M.-S. Cheney et E.-S. Richard. (9)

La séparation est gênée ou empêchée par le chlorure d'ammonium.

Elle est influencée aussi par l'intensité du courant et l'écartement des électrodes.

Nous nous sommes servis de la pile thermo-électrique de Clamond, qui a été décrite dans le *Journal de Frésénius*, t. XV, p. 333. Elle provenait de l'Institut mécanique de J.-F. Koch, à Eisleben. Elle était composée de 120 éléments et pourvue du brûleur en porcelaine (10) que l'un de nous avait recommandé antérieurement et qui a rendu d'excellents services.

Le courant de cette pile produisait, dans l'eau acidulée du voltamètre, 300 centimètres cubes de gaz détonant, en moyenne, par heure.

Nos électrodes de platine avaient la forme et les dimensions recommandées par la Direction des mines de Mansfeld (11).

L'électrolyse a, dans la règle, été exécutée dans un verre à pied, et seulement avec 200 centimètres cubes de liquide. Le verre était, conformément aux conseils de Schweder, recouvert d'un verre de montre pourvu d'ouvertures pour recevoir les pôles de la pile. La séparation de la solution et le lavage du précipité étaient opérés sans que le courant fût interrompu.

---

(1) *Journal de Frésénius*, t. III, p. 334.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXVII, p. 235, et *Journal de Frésénius*, t. VIII et XIX, p. 16.
(3) *Journal de Frésénius*, t. XI, p. 10, et t. XIV, p. 350.
(4) *Journal de Frésénius*, t. XV, p. 335.
(5) *Journal de Frésénius*, t. XV, p. 300.
(6) *Journal de Frésénius*, t. XVI, p. 344.
(7) *Journal de Frésénius*, t. XVIII, p. 523.
(8) *Journal de Frésénius*, t. XIX, p. 16.
(9) *Journal de Frésénius*, t. XVII, p. 215.
(10) *Journal de Frésénius*, t. XI, p. 6.
(11) Comparer *Journal de Frésénius*, t. XV, p. 334.

Le liquide a été soutiré au moyen d'une pompe aspirante.

Nous avons employé comme récipient une cornue fermée par un bouchon perforé de deux ouvertures. L'une portait un petit tube de verre recourbé à angle droit, qui, à l'aide d'un tube de caoutchouc, pouvait être mis en communication avec la pompe ; l'autre ouverture était traversée par un tube assez étroit, dont l'une des extrémités pénétrait dans la cornue, tandis que l'autre, libre et recourbée deux fois à angle droit, s'introduisait facilement dans le verre à pied, où elle arrivait presque au fond.

Grâce à cette disposition, le jeu de la pompe était très-régulier ; l'aspiration de la solution et de l'eau de lavage dans la cornue s'effectuait commodément et avec une lenteur convenable. Le verre et les électrodes furent lavés et rincés au moyen d'une seringue ; après quoi on desserra les vis de pression et l'on retira les pôles.

Le cône, avec le précipité d'argent, fut séché sur une plaque de fer chaude, puis refroidi et pesé. Quant au lavage à l'alcool avant de sécher, on a reconnu qu'il était superflu.

Quelques expériences préliminaires nous ont permis de vérifier l'exactitude des indications résumées plus haut relativement à la précipitation dans les solutions ammoniacales, et notamment en ce qui concerne l'influence du sulfate et du chlorure d'ammonium.

Nous avons trouvé, en outre, qu'avec un courant de l'intensité indiquée plus haut, $0^{gr}.1$ à $0^{gr}.15$ de cobalt ou de nickel peuvent être complétement précipités dans l'espace de cinq à six heures. Nous nous sommes dirigés d'après ces données pour la concentration à donner aux solutions de nos métaux.

Nous avons préparé un bain de nickel, en dissolvant dans l'eau du sulfate de sous-oxyde cristallisé et chimiquement pur, en ajoutant un peu d'acide sulfurique et étendant la solution claire jusqu'au volume de 1 litre. Dans 50 centimètres cubes de cette liqueur, on dosa le nickel en le précipitant sous forme d'hydrate de sous-oxyde, et en le pesant ensuite à l'état métallique, après calcination dans un courant d'hydrogène. On a obtenu ainsi $0^{gr}.1233$ Ni, correspondant à $2^{gr}.466$ dans 1 litre.

Pour la solution de cobalt, on se servit du métal lui-même, préparé en calcinant l'oxalate de sous-oxyde chimiquement pur.

On en chauffa une certaine quantité avec de l'eau additionnée d'acide nitrique, puis on chassa l'acide par l'évaporation ; on étendit d'eau, on filtra et on amena la liqueur au volume de 1 litre. On dosa le cobalt dans 50 centimètres cubes, en le précipitant sous forme de sous-oxyde hydraté et en le pesant ensuite à l'état réduit. On a trouvé $0^{gr}.1283$ ou $2^{gr}.5660$ par litre.

On a, en outre, fait usage d'une solution de sulfate d'ammonium, à 305 grammes de sel anhydre par litre, et d'une solution d'ammoniaque d'une densité de 0.96, correspondant à 10 pour 100 $AzH^3$.

Les expériences I-VII, résumées dans le tableau ci-après, ont été faites avec 50 centimètres cubes de solution de nickel et des quantités variables d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque. La liqueur totale, soumise à l'électrolyse, dans les expériences II-VII, a toujours été de 200 centimètres cubes. Dans l'expérience I seulement, on en avait pris davantage, — 500 centimètres cubes ; — le cône plongeait complétement dans la liqueur et les opérations ont duré de une à deux heures plus longtemps que dans les autres cas ; c'est pourquoi nous nous sommes arrêtés à 200 centimètres cubes. Dans toutes les expériences, l'intensité du courant était équivalente à la production de 300 centimètres cubes de gaz détonant par heure dans le voltamètre. La distance entre les électrodes variait dans les diverses opérations. Les données qui s'y rapportent dans le tableau indiquent l'écartement entre le bord inférieur du cône formant le pôle négatif et le pied circulaire de la spirale employée comme pôle positif.

A mesure que le précipité de nickel se forme, la liqueur ammoniacale, primitivement bleue, devient claire, puis disparaît. Cependant, la décoloration n'est pas un signe certain annonçant la fin de l'opération ; il vaut mieux, au moyen d'une des réactions connues, s'assurer si la liqueur contient encore du nickel en dissolution. A l'exemple de Schweder, nous avons employé dans ce but une solution de sulfocarbonate de potassium,

réactif préconisé par C.-B. Braun. Quand cet agent, extrêmement sensible, ne provoquait plus dans la liqueur qu'une coloration rosée très-faible, la réaction était terminée.

Ce réactif produit toujours une légère teinte rosée, alors même que tout le nickel a été précipité jusqu'à 1 dixième de milligramme.

**Tableau I.**

| | SOLUTION DE NICKEL | AMMONIAQUE | SULFATE D'AMMONIAQUE | EAU | ÉCARTEMENT DES ÉLECTRODES | DURÉE — HEURES | POIDS DE NICKEL TROUVÉ | POIDS D'APRÈS L'ANALYSE | DIFFÉRENCE | REMARQUES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | c. c. | c. c. | c. c. | c. c. | cm. | | gr. | gr. | gr. | |
| I | 50 | 100 | 50 | 300 | 1 — 1 1/2 | 6 | 0.1228 | 0.1233 | — 0.0005 | La liqueur électrolysée ne donnait qu'une très-faible réaction avec le sulfocarbonate de potassium. |
| II | 50 | 100 | 50 | » | 1 — 1 1/2 | 5 | 0.1222 | 0.1233 | — 0.0011 | *Idem.* |
| III | 50 | 100 | 20 | 30 | 1/2 — 1/3 | 4 1/2 | 0.1229 | 0.1233 | — 0.0004 | *Idem.* |
| IV | 50 | 50 | 20 | 80 | 1 — 1 1/2 | 5 | 0.1225 | 0.1233 | — 0.0008 | *Idem.* |
| V | 50 | 40 | 10 | 100 | 1/2 — 1/3 | 4 | 0.1226 | 0.1233 | — 0.0007 | *Idem.* |
| VI | 50 | 20 | 10 | 120 | 1/2 — 1/3 | 4 | Au pôle négatif 0.1190, au positif 0.0034 | 0.1233 | » | Dans cette expérience, à cause de la quantité trop faible d'ammoniaque, il s'est formé au pôle positif un précipité noir du poids de 0$^{gr}$.0034 après le séchage. |
| VII | 50 | 20 | 10 | 120 | 1 — 1 1/2 | 5 | Au pôle négatif 0.1206, au positif 0.0036 | 0.1233 | » | Précipité au pôle positif d'une couleur encore plus noire. Poids après le séchage : 0$^{gr}$.0036. |

Dans les expériences I-V, le nickel a formé un beau précipité métallique sur les deux faces du cône de platine. Le dépôt extérieur était très-brillant et on le distinguait difficilement du platine. Celui de la face intérieure était le plus souvent un peu plus terne.

Dans les expériences VI et VII, la quantité d'ammoniaque était trop faible, et, à cause de cela, il se sépara de l'oxyde de nickel noir au pôle positif. Le précipité sur le cône avait aussi un éclat moindre.

Dans l'expérience VI, il était même d'un gris noirâtre à la partie supérieure du cône.

Dans VII, cette coloration existait surtout sur la face intérieure du cône et sur son bord inférieur.

L'expérience VII montre que, si les autres conditions sont défavorables (particulièrement l'insuffisance d'ammoniaque), l'écartement plus ou moins grand des électrodes ne saurait empêcher la formatton d'un dépôt noir au pôle positif.

Il ressort du tableau I, que le précipité s'obtenait le mieux lorsque les 200 centimètres cubes de liquide contenaient 50 centimètres cubes de notre solution de nickel, 40-50 centimètres cubes d'ammoniaque et 10-20 de sulfate d'ammoniaque, l'intensité du courant étant de 300 centimètres cubes de gaz détonant par heure et l'écartement des électrodes de $^1/_3$ à $^1/_2$ centimètre.

Il faut remarquer, en outre, qu'une partie de l'ammoniaque a été employée à neutraliser l'acide sulfurique libre de la solution de nickel, ce qui diminue d'autant la quantité d'ammoniaque libre, tandis que celle de l'acide sulfurique se trouve augmentée.

50 centimètres cubes de notre solution de nickel ont consommé, jusqu'au commencement de la formation du précipité, 56$^{cc}$.5 de soude normale, qui correspondent à 2$^{gr}$.260

d'acide sulfurique, fixant 0gr.96276 d'ammoniaque, quantité contenue dans 10cc.028 de notre liqueur ammoniacale.

La quantité de sulfate d'ammoniaque ($AzH^4O.SO^3$) est de 3gr.7313.

En conséquence, les rapports suivants sont ceux qui conviennent le mieux pour la séparation électrolytique du nickel.

Les 200 centimètres cubes de solution doivent renfermer 0gr.1-0gr.15 de nickel métallique à l'état de sous-oxyde, 2gr.5-4 grammes d'ammoniaque ($AzH^3$) et 6-9 grammes de sulfate d'ammoniaque anhydre.

Il ne faut pas descendre au-dessous de cette proportion, car on aurait un mauvais précipité.

En plus grande quantité, l'ammoniaque ne nuit pas, mais elle ralentit l'opération, à cause de la résistance considérable qu'elle oppose au courant. Quant au sulfate d'ammoniaque, l'observation rigoureuse de la formule n'est pas indispensable.

Dans le tableau II, on a réuni des expériences faites avec une solution de cobalt et des quantités variables d'ammoniaque, de sulfate d'ammoniaque et d'eau. L'intensité du courant a été constamment la même que dans les expériences précédentes; la distance entre les pôles était variable. Pour reconnaître la fin de l'opération, on s'est encore servi du sulfocarbonate de potassium. Il produit, dans une solution de cobalt très-étendue, une couleur jaune de vin, qui décèle les moindres traces de cobalt.

On sait que, par le repos au contact de l'air, une solution de cobalt absorbe de l'oxygène et devient rouge-brun, par suite de la formation d'oxyde de cobalt rouge. Ce phénomène se produit aussi dans les solutions soumises à l'électrolyse. La couleur rouge passe rapidement au brun clair; puis, pendant un certain temps, elle se fonce de plus en plus, et, à la fin, le liquide se décolore complétement, à mesure que le cobalt est précipité par le courant.

**Tableau II.**

| | SOLUTION DE COBALT | AMMONIAQUE | SULFATE D'AMMONIAQUE | EAU | ÉCARTEMENT DES ÉLECTRODES | DURÉE — HEURES | COBALT TROUVÉ | COBALT FOURNI PAR L'ANALYSE | DIFFÉRENCE | REMARQUES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | c. c. | c. c. | c. c. | c. c. | cm. | | gr. | gr. | gr. | |
| VIII | 50 | 100 | 50 | 300 | 1 — 1 1/2 | 7 | 0.1276 | 0.1283 | — 0.0007 | Très-faible réaction avec le sulfocarbonate de potassium. |
| IX | 50 | 100 | 20 | 30 | 1/2 — 1/3 | 5 | 0.1288 | 0.1283 | + 0.0005 | *Idem.* |
| X | 50 | 100 | 10 | 40 | 1/2 — 1/3 | 5 | 0.1286 | 0.1283 | + 0.0003 | *Idem.* |
| XI | 50 | 40 | 10 | 100 | 1/2 — 1/3 | 5 — 6 | 0.1310 Le précipité contenait de l'oxyde de cobalt | 0.1283 | + 0.0027 | Le précipité au pôle négatif était presque brun-noir. Il avait très-peu d'éclat métallique et pouvait être essuyé avec le doigt; il renfermait donc beaucoup d'oxyde. Au pôle positif, il y a eu également un dépôt d'oxyde qui ne pouvait être pesé. |

Dans les expériences VIII, IX et X, le cobalt s'est séparé avec une couleur gris d'acier sur les deux faces du cône de platine. Le précipité était moins brillant que celui du nickel; il était plus terne en dedans qu'au dehors. Dans XI, il y eut séparation d'oxyde de cobalt aux deux pôles, parce qu'il n'y avait pas assez d'ammoniaque. Cette expérience

correspond aux expériences VI et VII avec le nickel; elle montre que, sous ce rapport également, il y a analogie entre ces deux métaux.

Les expériences du tableau II montrent que le précipité s'était formé le mieux, lorsque, dans les 200 centimètres cubes de liquide sur lesquels on opérait, il y avait 50 centimètres cubes de solution de cobalt, autant d'ammoniaque et 10 centimètres de sulfate d'ammoniaque. La solution de cobalt renfermait plus de cobalt et d'acide libre que celle de nickel. Dans 50 centimètres cubes, il y avait 0gr.1283 Co et 3gr.368 d'acide sulfurique libre. En tenant compte de la quantité d'ammoniaque nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique libre et celle du sulfate qui en résulte, on trouve que les proportions les plus favorables pour précipiter le cobalt sont exactement les mêmes que pour le nickel. L'intensité du courant étant celle qu'on a indiquée, et l'écartement des électrodes de $^1/_2$ ou $^1/_3$ de centimètre, 200 centimètres cubes de la liqueur électrolysée doivent renfermer 0.1-0.15 de cobalt métallique à l'état de sulfate de sous-oxyde, 2.5-4 grammes d'ammoniaque ($AzH^3$) et 6-9 grammes de sulfate d'ammoniaque anhydre.

Avec moins d'ammoniaque, on obtient de mauvais résultats, tandis que des quantités plus grandes n'ont pas d'inconvénients importants. Il en résulte tout au plus un ralentissement de l'opération, par suite de la résistance opposée au courant.

C'est ce que démontrèrent les deux expériences suivantes, qui ont été exécutées avec un mélange de solutions de nickel et de cobalt.

*Expérience XII.* — 50 centimètres cubes de la solution de nickel et 50 centimètres cubes de celle de cobalt furent mélangés ensemble, augmentés de 150 centimètres cubes d'ammoniaque et de 50 centimètres cubes de sulfate d'ammoniaque, et électrolysés comme plus haut. Les métaux se séparèrent bien et pesèrent 0gr.2530 et 0gr.2516, d'après l'analyse pondérale. L'opération dura sept heures. Lorsqu'elle fut achevée, la liqueur ne donna qu'une réaction de cobalt extrêmement faible avec le sulfocarbonate de potassium.

L'expérience XIII fut exécutée exactement comme la précédente; seulement, la quantité de sulfate d'ammoniaque n'a été que de 40 centimètres cubes, au lieu de 50 centimètres cubes. Les métaux se séparèrent avec un bel aspect et pesèrent 0gr.2524, au lieu de 0gr.2516. L'expérience dura sept heures, au bout desquelles la liqueur ne donna qu'une très-faible réaction de cobalt avec le sulfocarbonate de potassium.

Ces deux expériences constatent de plus ce fait que le nickel et le cobalt se précipitent bien d'une solution commune.

Pour reconnaître si, à la place de l'ammoniaque, on pourrait employer aussi son carbonate, on a fait deux expériences avec une solution de carbonate du commerce saturée à froid et récemment préparée.

*Expérience XIV.* — 50 centimètres cubes de solution de cobalt furent mélangés avec 100 centimètres cubes d'une solution de carbonate d'ammoniaque et 50 centimètres cubes de sulfate d'ammoniaque, et soumis à l'électrolyse. Le cobalt se sépara avec une belle apparence métallique et pesa 0gr.1286, au lieu de 0gr.1283 que donne l'analyse pondérale. L'expérience avait duré sept heures.

*Expérience XV.* — 50 centimètres cubes de solution de nickel, traités par 100 centimètres cubes de carbonate d'ammoniaque, 20 centimètres cubes de sulfate et 30 centimètres cubes d'eau, furent soumis à l'électrolyse. Le nickel donna un très-beau précipité pesant 0gr.1226, au lieu de 0gr.1233, par l'analyse. Cependant, il s'était déposé aussi au pôle positif une buée qui ne put être pesée. Durée de l'expérience : sept heures.

Il résulte de ces expériences que l'emploi du carbonate est possible, mais qu'il est sans avantage et que l'opération dure plus longtemps.

Nous avons dit plus haut que, d'après nos observations, le chlorhydrate d'ammoniaque était nuisible à la précipitation par l'électrolyse du nickel et du cobalt. Nous avons constaté le même fait pour le nitrate d'ammoniaque. L'influence de ce sel est très-nettement visible dans les deux expériences suivantes :

*Expérience XVI.* — Le nickel fourni par l'analyse quantitative de 50 centimètres cubes

de solution fut dissous dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique 1.2, mélangé avec 20 centimètres cubes de sulfate d'ammoniaque, étendu jusqu'à 200 centimètres cubes et électrolysé. Au bout de huit heures, la couleur bleue de la liqueur avait à peine diminué, et le nickel précipité ne pesa que 0gr.0125, au lieu de 0gr.1233.

*Expérience XVII.* — 50 centimètres cubes de solution de cobalt, 10 centimètres cubes d'acide nitrique 1.2, 100 centimètres cubes d'ammoniaque, 20 centimètres cubes de sulfate d'ammoniaque, dilution à 200 centimètres cubes; électrolyse. Après quatre heures d'action du courant, une petite portion seulement du nickel se déposa, 0gr.0162, au lieu de 0gr.1283. Le précipité ne put d'abord être distingué; ce ne fut que lorsque le cône, séché et pesé, fut chauffé directement sur une lampe à gaz, qu'il se colora légèrement dans la partie qui avait plongé dans la solution.

M. S. Cheney et E.-S. Richards ayant affirmé que le phosphate de soude favorise la précipitation du nickel par le courant, nous avons fait une expérience pour savoir s'il est de même pour le cobalt.

*Expérience XVIII.* — 50 centimètres cubes de solution de cobalt furent mélangés avec 30 centimètres cubes d'une solution de phosphate de soude (1 : 10) et 100 centimètres cubes d'ammoniaque, étendus à 200, et électrolysés. On obtint 0gr.1289 de cobalt, au lieu de 0gr.1283. L'expérience dura sept heures.

Donc, en présence du phosphate de soude, le cobalt peut également être précipité avec son poids exact. Mais l'opération a duré relativement longtemps, bien qu'il y eût plus de 5 grammes de sulfate d'ammoniaque dans la liqueur. On ne saurait donc attribuer au phosphate de soude une action particulièrement favorable, du moins en ce qui concerne le cobalt.

---

A la suite de ce second Mémoire de MM. H. Fresenius et F. Bergmann, nous publions la réclamation suivante qui nous arrive :

Dr Q.

Paris, 16 octobre 1880.

Cher Monsieur Quesneville,

Je lis dans votre excellent journal un travail sur le dosage électrolytique de l'argent, par MM. H. Frésenius et F. Bergmann (octobre, p. 1148), dans lequel il est dit qu'il n'a pas été publié d'autres données sur l'électrolyse de l'argent que celles de Luckow, et où les auteurs insistent sur la nécessité d'opérer :

1° Avec un courant faible;

2° En liqueur acidulée par l'acide azotique;

Permettez-moi de vous adresser un travail publié par moi, il y a trois ans, dans lequel je donne le moyen de doser l'argent par la pile, non-seulement lorsqu'il est seul dans la liqueur, mais encore lorsqu'il est associé au cuivre et au plomb.

J'insiste sur le dosage de l'argent en présence du plomb, parce que ces deux métaux sont souvent réunis dans des produits de métallurgie.

Par la même opération, je sépare le plomb au pôle positif à l'état de bioxyde, et l'argent au pôle négatif à l'état de métal. Tous les deux sont dosés très-exactement, comme le montre une des séries d'expériences que vous trouverez dans mon travail (1).

| Plomb pesé. | Argent dans nitrate d'argent titré. | Acide azotique. | Plomb trouvé. | Argent trouvé. |
|---|---|---|---|---|
| 0gr.200 | 0gr.00382 | 2 centimètres cubes. | 0gr.199 | 0gr.00385 |
| 0gr.0215 | 0gr.019 | 1 — | 0gr.0213 | 0gr.019 |
| 0gr.0105 | 0gr.0241 | 1 — | 0gr.0108 | 0gr.0245 |

J'insiste particulièrement sur la nécessité d'un courant très-faible, et je recommande deux éléments Marié-Davy, et même un élément Leclanché seulement, quand on veut doser une minime proportion d'argent dans du cuivre.

Je vous serais fort obligé d'insérer cette petite Note, et je vous prie de me croire votre bien dévoué.

A. Riche.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXX, p. 351 et 366.

# DISCOURS

## PRONONCÉ A LA SECTION CHIMIQUE DE L'ASSOCIATION BRITANNIQUE

*Dans sa réunion d'août 1880*

Par MM. J.-H. Gilbert, Ph. D., F. R. S.

Président de la Section.

### De l'application de la Chimie à l'Agriculture.

Quelques-uns de mes prédécesseurs dans cette chaire, dont les attributions comme professeurs de chimie leur faisaient parcourir chaque année, avec de grands développements, toutes les matières de leur enseignement, présentaient fort à propos à la Section un résumé des progrès encore récents dans les nombreuses branches de cette science dont les ramifications sont aujourd'hui si étendues.

Ces résumés, cependant, ont beaucoup perdu de leur importance et de leur intérêt depuis les publications régulières faites par les Sociétés chimiques d'extraits des journaux de chimie anglaïs et étrangers aussitôt leur apparition.

D'autres ont limité leur attention à quelque branche spéciale de la science à laquelle leurs recherches les attachaient plus particulièrement. Et quand le Conseil de l'Association désigne un spécialiste comme moi pour la présidence de la Section, il faut supposer qu'il s'attend à ce que ce président choisisse comme discours d'ouverture une branche du sujet avec laquelle on le sait plus particulièrement associé.

Mais il me semble qu'une raison spéciale doit m'engager à prendre devant vous pour sujet la Chimie agricole, car non-seulement l'application de la chimie à l'agriculture est comprise dans le titre de cette Section, mais encore, en 1837, le Comité de la Section pria le baron Liebig de faire un Rapport sur l'état de la chimie organique à cette époque. Il y a maintenant exactement quarante ans que Liebig présenta la première partie de son Rapport à l'Association britannique; cette première partie avait pour titre : *La Chimie organique dans ses rapports avec l'agriculture et la physiologie*; la seconde partie fut présentée deux ans plus tard, en 1842, sous le titre de : *La Chimie animale ou la Chimie organique dans ses rapports avec la physiologie et la pathologie*. Cependant, depuis cette époque jusqu'aujourd'hui, aucun membre de la Section n'a, que je sache, pris comme sujet de son discours l'application de la chimie à l'agriculture.

Ayant passé la plus grande partie de mon temps, depuis la publication des travaux de Liebig, à des recherches agricoles, on comprendra que j'occupe le court espace de temps qui m'est accordé à énumérer les progrès faits dans cet important sujet; mais on admettra aussi qu'il serait tout à fait impossible de condenser dans les limites d'un discours d'une heure un compte-rendu suffisant soit des progrès accomplis depuis les dernières quarante années, soit de l'état actuel de la chimie agricole.

En effet, qu'est-ce que la chimie agricole? C'est la chimie de l'atmosphère, la chimie du sol, la chimie de la végétation et la chimie de la vie et de la croissance animales. L'indication seule, quoique très-incomplète, des travaux considérables que l'on a faits dans ces dernières années dans les différentes branches de ce qui aurait pu tout d'abord sembler un sujet limité, suffira pour vous montrer qu'on essaierait en vain de faire plus que d'attirer l'attention sur quelques-uns des points d'un intérêt plus spécial. En effet, donnant à ce sujet tout le temps qu'il m'a été possible de prendre sur mes autres occupations, plus j'ai essayé de me rendre familière la vaste littérature accumulée par les auteurs, plus il m'est devenu difficile de faire un choix d'exemples qui donneraient une idée non des limites, mais plutôt de l'étendue du labeur immense qui s'y rattache et des résultats obtenus dans les recherches agricoles.

Les travaux de Liebig, auxquels je me suis référé, ont été, comme vous le savez tous,

le sujet de grandes controverses. Des chimistes, des naturalistes et des physiologistes se sont, chacun dans leur branche respective, opposés avec véhémence à certaines conclusions de l'auteur. Mais si la place que je dois occuper dans ces discussions me permet d'exprimer l'opinion des autres en même temps que la mienne, je dirai que ceux qui ont eux-mêmes étudié avec soin les points en question, ceux qui ont tout d'abord condamné les vues spéciales énoncées dans ces travaux, ceux-là, dis-je, — qu'ils soient chimistes-agriculteurs, qu'ils s'occupent de physiologie végétale ou de physiologie animale, — seront les premiers à reconnaître combien a été grande l'animation que les écrits de cette époque ont produite sur les esprits, et combien les théories, aussi ingénieuses qu'audacieusement généralisées, d'un des hommes les plus remarquables de son temps ont eu d'influence sur la chimie agricole !

Limitant notre attention aux recherches portant sur l'agriculture, qu'il nous soit permis, avant d'indiquer la position établie par les premiers travaux de Liebig ou par la direction des progrès accomplis depuis, de retracer brièvement l'histoire de mon sujet.

D'après ce que nous savons aujourd'hui de la composition des plantes et de l'origine de leur constitution, il est certain que la connaissance de la composition de l'atmosphère et de l'eau était nécessaire pour comprendre la formation des principaux éléments des végétaux.

Il est intéressant de remarquer que ce fut presque simultanément avec les beaux travaux établissant d'une manière précise, vers la fin du siècle dernier, la composition de l'air et de l'eau, que leurs relations mutuelles avec la végétation furent d'abord indiquées. C'est aux travaux collectifs de Black, de Scheele, de Priestley, de Lavoisier, de Cavendish et de Watt que nous devons de savoir que l'air ordinaire consiste principalement en azote et en oxygène, avec des traces d'acide carbonique ; que l'acide carbonique est composé de carbone et d'oxygène, et l'eau, d'hydrogène et d'oxygène. Ce sont Priestly et Ingenhousz, Sennebier et Woodhouse qui recherchèrent les relations mutuelles de ces corps avec la croissance des végétaux.

Priestley vit que les plantes possèdent la faculté de purifier l'air vicié par la combustion ou par la respiration des animaux, et après sa découverte de l'oxygène, il fut démontré que les bulles gazeuses dont Bonnet avait fait voir l'origine à la surface des feuilles plongées dans l'eau, consistaient principalement en ce gaz.

Ingenhousz démontra que l'action de la lumière est essentielle au développement de ces phénomènes, et Sennebier prouva que l'oxygène rejeté provenait de la décomposition de l'acide carbonique absorbé.

Jusqu'ici, cependant, l'attention semble avoir été dirigée plus particulièrement sur l'influence des plantes sur le milieu qui les entoure que sur celle de ce même milieu comme contribuant à l'accroissement des plantes elles-mêmes.

Vers la fin du siècle dernier et au commencement du siècle présent, de Saussure continua ces recherches et, dans son travail intitulé : *Recherches chimiques sur la végétation*, publié en 1804, on peut dire qu'il a indiqué, sinon positivement établi, quelques-uns des faits les plus importants que nous connaissions jusqu'à ce jour, concernant l'origine des constituants emmagasinés par la jeune plante.

De Saussure fit voir expérimentalement et même, jusqu'à un certain point, par l'analyse quantitative, le fait que lorsque les plantes sont exposées au soleil, elles augmentent en carbone, en hydrogène et en oxygène, aux dépens de l'acide carbonique et de l'eau, et, dans une expérience décisive, il trouva que l'augmentation en ces trois éléments est à très-peu près dans la proportion où ces corps existent dans les carbohydrates. Il maintint de plus la nécessité des constituants minéraux des plantes ; il montra qu'ils devaient dériver du sol, et appela l'attention sur le fait probable que ces constituants ainsi extraits du sol par les plantes étaient l'origine des mêmes principes trouvés dans les animaux qui se nourrissaient de ces plantes.

On savait déjà que les plantes contenaient de l'azote ; Priestley et Ingenhousz croyaient avoir montré par leurs expériences qu'elles absorbaient l'azote libre de l'atmosphère, mais Sennebier et Woodhouse en vinrent à une conclusion opposée.

De Saussure croyait encore que ses expériences démontraient plutôt une évolution de l'azote aux dépens de la substance des plantes que son assimilation du milieu gazeux. Il concluait que la source de l'azote des plantes était plutôt due aux composés azotés du sol et à la petite quantité d'ammoniaque qu'il avait démontrée exister dans l'atmosphère.

En résumé, de Saussure était d'avis que l'air et l'eau contribuent aux substances sèches des plantes dans une proportion beaucoup plus forte que le sol dans lequel elles croissent. Selon lui, un sol fertile était une terre qui donnait aux plantes avec libéralité les composés azotés et les matériaux de nature minérale ou incombustibles, mais que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, qui formaient la plus grande proportion de la substance sèche de la plante, dérivaient, au moins pour la plus grande partie, de l'air et de l'eau.

Je ne devrais peut-être pas omettre de mentionner ici que chaque année, de 1802 à 1812, sir Humphry Davy fit une série de leçons sur les « *Éléments de la chimie agricole* », qui furent publiées d'abord en 1813, puis revues par l'auteur pour la quatrième édition, en 1827. Ces leçons ont eu encore depuis plusieurs éditions. Sir Humphry Davy y passait en revue l'état pratique et théorique de la science telle qu'elle existait alors dans ses rapports à l'agriculture. Il traitait des influences de la chaleur et de la lumière, de l'organisation des plantes, de la différence et des métamorphoses dans la composition chimique de leurs différentes parties ; des sources, de la composition et du maniement des terres ; de la composition de l'atmosphère et de son influence sur la végétation ; de la composition et de l'action des engrais ; de la fermentation et de la putréfaction ; et enfin des différentes applications agricoles.

A l'exception de ces écrits de sir Humphry Davy, on semble s'être assez peu occupé de cette question, et nos connaissances, à ce sujet, avancèrent comparativement peu pendant une période d'environ trente ans, depuis l'apparition du travail de de Saussure, en 1804, jusqu'au commencement des recherches de Boussingault.

Vers 1834, Boussingault devint, après son mariage, propriétaire associé, avec son beau-frère, de la terre de Bechelbronn, en Alsace. Son beau-frère, M. Lebel, chimiste-manufacturier et fermier aussi pratique qu'intelligent, avait l'habitude d'appliquer la balance au pesage des engrais, des moissons et du bétail. Boussingault semble s'être appliqué alors aux recherches chimico-agricoles, et ce fut dans ces conditions d'association de la *pratique* et de la *science* que fut établi le premier laboratoire de chimie dans une ferme.

A partir de ce moment, Boussingault passa ordinairement la moitié de l'année à Paris, l'autre moitié en Alsace, et il continua ses travaux scientifiques tantôt à la ville, tantôt à la campagne, et de même encore aujourd'hui. Sa première contribution importante à la chimie agricole fut faite en 1836. Il publia alors une brochure sur la quantité d'azote contenue dans différentes substances alimentaires et sur l'équivalence de ces aliments, en prenant pour base la quantité d'azote qu'ils contenaient. Il compara les résultats ainsi obtenus avec ceux d'autres auteurs dont les données se basaient sur l'expérience positive. Et quoique ses conclusions à ce sujet aient sans doute subi des modifications depuis ce moment, son travail lui-même montre un progrès considérable de la science telle qu'elle existait en ce temps et de la manière de considérer ces questions.

En 1837, Boussingault publia des articles sur la quantité de gluten dans les différentes espèces de blés, sur l'influence du déboisement des forêts, sur la diminution du cours des rivières et sur les influences météorologiques dans leurs rapports avec la culture de la vigne.

En 1838, il publia les résultats de recherches minutieuses sur les principes gouvernant la valeur de la rotation des moissons. Il détermina par l'analyse la composition organique et inorganique des engrais confiés à la terre et des rendements de cette dernière. Dans la manière dont il traita cette question, il fit preuve d'une perception nette des problèmes si importants que présentait une pareille recherche ; quelques-uns de ces problèmes, malgré ses travaux et ceux de bien d'autres auteurs, ont à peine reçu aujourd'hui une solution incontestée.

Il publia aussi dans la même année (1838) les résultats d'une recherche sur la question de savoir si les plantes assimilent l'azote de l'atmosphère à l'état libre ou en combinaison,

et quoique les méthodes analytiques du jour fussent insuffisantes pour trancher définitivement la question, ses conclusions furent, en somme, ce que confirmèrent plus tard d'autres travaux publiés longtemps après par lui et par d'autres auteurs.

Comme élément complémentaire de la question de la statistique chimique dans la rotation des semences, Boussingault détermina la quantité et la composition des résidus des différentes moissons; il détermina aussi la quantité des constituants consommés dans la nourriture de la vache et du cheval, et rendus dans le lait et les excrétions de la vache et dans les excrétions du cheval.

Ici encore, les exigences des recherches qu'il faisait dépassaient les ressources des méthodes connues du moment. Il faut le dire : quelque rude que l'on considère généralement l'art agricole, l'élucidation scientifique de ses principes exige les méthodes de recherches les plus précises et les plus variées, et on peut dire que c'est un des traits caractéristiques du travail de Boussingault d'avoir eu fréquemment à établir une méthode originale de recherches avant de pouvoir entrer dans les détails des problèmes qu'il se posait.

En 1839, Boussingault, surtout en témoignage de ses importantes contributions à la chimie agricole, fut élu membre de l'Institut; en 1878, trente-neuf ans plus tard, le Conseil de la Société royale lui accordait la médaille Copley, — c'était l'honneur le plus élevé dont elle disposait, — pour ses contributions nombreuses et variées à la science, mais surtout pour celles de ces dernières ayant rapport à l'agriculture.

Cette brève esquisse historique suffit pour indiquer à grands traits l'état de nos connaissances au sujet de la chimie agricole avant l'apparition du travail mémorable de Liebig, en 1840. On verra que quelques faits très-importants, fondamentaux, avaient déjà été établis à propos de la végétation et que Boussingault avait non-seulement provoqué les recherches à ce sujet, mais qu'il avait apporté ses résultats obtenus antérieurement pour contribuer à l'élucidation de pratiques agricoles longtemps reconnues. Il n'y a pas de doute que les faits fournis par ses recherches donnèrent des éléments importants sur lesquels Liebig fonda ses brillantes généralisations.

En 1841, Dumas et Boussingault publièrent ensemble un Essai qui parut plus tard en anglais sous le titre de *Balance chimique et physiologique de la nature organique*; en 1843, Boussingault publia un travail plus étendu contenant les résultats de ses nombreuses recherches originales antérieures.

Mais il n'y a pas à douter que l'apparition des deux travaux de Liebig, en réponse à une demande qui lui fut soumise par le Comité de cette Section de l'association britannique, n'ait constitué une étape très-remarquable dans l'histoire des progrès de la chimie agricole. Dans le traitement de son sujet, il appela à son aide non-seulement toutes les connaissances antérieures s'y rapportant directement, mais encore il fit bon usage des triomphes plus récents de la chimie organique, triomphes dont plusieurs avaient été remportés par lui dans son propre laboratoire. De plus, un côté remarquable de son exposé fut l'adoption de ce que l'on pourrait appeler la méthode *statistique*. J'emploie le mot de statistique plutôt que celui de quantitative, car cette dernière expression a sa propre signification technique parmi les chimistes, et ce n'est pas cela que je désire au juste faire comprendre.

Il paraît cependant que, malgré les preuves évidentes auxquelles conduisent les expériences directes de de Saussure et de ses prédécesseurs, les chimistes s'occupant de physiologie végétale maintenaient leur opinion que l'humus du sol était la source du carbone de la végétation. Liebig non-seulement confirma entièrement les expériences de de Saussure et celles d'autres expérimentateurs et démontra les transformations possibles et probables dans les plantes par les faits déjà acquis en chimie organique, mais il fit voir encore qu'il était absolument impossible que l'humus pût fournir la quantité de carbone assimilé sur une surface donnée. Il montra que l'humus lui-même était la production d'un organisme végétal antérieur et que, par conséquent, il ne pouvait pas être une source première de carbone et que, d'après son degré d'insolubilité soit dans l'eau pure, soit dans l'eau contenant des bases alcalines ou terreuses, une petite fraction seule du carbone assimilé par les plantes pouvait provenir de la quantité d'humus en solution que la plante absorberait.

Il maintint que si l'humus était de quelque utilité à la plante, ce n'était que par son oxydation et par l'acide carbonique qu'en conséquence il fournissait au sol : source d'acide carbonique qu'il considérait comme importante seulement dans les premiers temps de la vie d'une plante et avant qu'elle n'eût développé et exposé à l'atmosphère une quantité de surface verte suffisante pour la rendre indépendante de l'acide carbonique du sol.

Quant à l'hydrogène des plantes ou tout au moins l'hydrogène contenu dans leurs produits non azotés, il maintint que leur source est l'eau, et que la source de l'oxygène est ou l'acide carbonique ou l'eau.

Au sujet de l'azote de la végétation, considérant les caractères connus de l'azote libre et les déductions découlant d'expériences directes, il soutenait que les plantes ne tiraient pas leur azote directement de l'atmosphère, mais seulement après sa dissolution dans l'eau et qu'il était alors absorbé de cette manière par les racines. Il maintenait que la source de l'azote de la végétation est l'ammoniaque, produit de la putréfaction d'une génération de plantes et d'animaux fournissant l'ammoniaque pour la génération suivante. Il montra que dans une ferme qui ne recevait rien du dehors et qui se débarrassait de certains produits, la quantité de l'azote dans le fumier provenant de la consommation de quelques-uns des produits végétaux de la ferme elle-même avec le déchet des moissons, devait toujours être inférieure à celle contenue dans la moisson même ; il en concluait que quoique la quantité ainsi rendue à la terre fût importante, une source principale de l'azote assimilé sur une certaine surface était celle provenant de l'atmosphère sous forme de pluie.

Peut-être à cause de l'insuffisance de ses moyens d'expérimentation, Liebig avait à ce moment considérablement exagéré la quantité d'ammoniaque que la végétation recevait de cette source. Il n'a pas depuis changé sa manière de voir à ce sujet.

Dans les « réclamations » de Boussingault dont nous avons déjà fait mention, il insista beaucoup plus sur l'importance de l'azote des engrais. Dans l'édition suivante de Liebig (en 1843,) il combattit le principe de l'importance relative de l'azote des engrais ; maintint, en opposition aux vues énoncées dans son édition précédente, que l'atmosphère fournissait une quantité d'azote suffisante pour les plantes aussi bien cultivées que sauvages ; que cet azote suffisait aussi pour les céréales comme pour les plantes légumineuses ; qu'il n'était pas nécessaire de fournir de l'azote aux premières ; et il insista beaucoup plus que précédemment sur l'importance relative des incombustibles ou comme il les désignait des constituants « inorganiques » ou « minéraux.

Quant aux constituants minéraux ou incombustibles, Liebig montra par de nombreux exemples combien ils étaient indispensables. Il appela l'attention sur la variation de composition des cendres de plantes provenant de sols différents ; et il assuma un plus grand degré de remplacement mutuel d'une base par une autre ou d'un acide par un autre qu'on ne pourrait admettre aujourd'hui. Il montra la différence qu'il y avait entre la composition minérale des différentes terres et celle des rochers qui en avaient été la source ; et il semble avoir été conduit, en considérant l'action graduelle de la friche dans l'amélioration des matériaux autrement peu disponibles, à attribuer les bienfaits de cette friche exclusivement à l'augmentation des constituants incombustibles qui, par son intermédiaire étaient mis en état d'être absorbés par les plantes. Liebig expliquait en partie l'avantage de la culture alternative des semences par l'influence des matières excrétées d'une espèce de grains sur la croissance d'une autre espèce. Il n'attachait pas de valeur à la crainte que ces mêmes matières seraient nuisibles à la même description de grains ; il supposait plutôt que les matières excrétées étaient celles dont les plantes n'avaient pas besoin, qu'elles ne pouvaient servir aux plantes de même description, mais qu'elles seraient utiles à d'autres. Cependant il attribuait beaucoup des avantages d'une rotation à ce que les graines différentes demandaient au sol des constituants minéraux variés

Traitant des engrais, il insista particulièrement sur le fait que ceux-ci rendaient à la terre la potasse et le phosphate pris par les plantes. Mais il appuya aussi sur l'importance de l'azote, surtout de celui contenu dans l'excrétion liquide des animaux et blâma la méthode de traitement des engrais animaux qui amenait la perte de l'ammoniaque par éva-

poration. Il est curieux et significatif, cependant, d'observer que quelques passages de sa première édition dans lesquels il insiste fortement sur la valeur de l'azote des engrais animaux soient omis dans la troisième et dans la quatrième édition.

La discussion des procédés de fermentation, de désassociation et de putréfaction et celle des poisons, des contagions et des miasmes constituait une partie remarquable et importante du premier rapport de Liebig. C'était la partie concernant les poisons, les contagions et les miasmes qu'il présenta à cette section comme discours d'installation au meeting de l'Association tenu à Glascow en 1840. C'était dans les chapitres traitant ces différents sujets qu'il développa si clairement ses vues sur l'influence du contact dans la provocation des métamorphoses chimiques. Il cita, dans la démonstration de son sujet, bien des transformations connues et autres que celles appartenant en propre aux questions traitées ; et il discuta avec grande lucidité les différentes conditions qui se produisent et les différents résultats obtenus, selon le procédé employé — tels que différents modes de fermentation de la bière, la fermentation du vin d'après les différentes espèces de raisin. la production de l'acide acétique, etc.

Comme on le sait, il donne une explication purement chimique pour les phénomènes développés pendant la fermentation. Il soutint de plus que l'action des contagions était précisément semblable. Dans ses derniers écrits à ce sujet (en 1870), il modifie quelque peu ses vues ; mais il n'est pas facile de dire au juste dans quel sens il désire faire comprendre ses modifications.

Le second rapport de Liebig, présenté au meeting de cette association en 1842, et publié sous le titre de « Chimie animale, ou chimie organique dans ses applications à la physiologie et à la pathologie, » attira peut-être encore plus l'attention que son premier; et probablement à cause de la forme aussi bien que des matières dont il traitait, souleva une controverse considérable, surtout parmi les physiologistes et les médecins. Liebig était sévère pour ce qu'il considérait une attention trop exclusive donnée aux caractères morphologiques dans les recherches physiologiques et par contre une attention insuffisante aux phénomènes chimiques.

Il combattit l'opinion que l'activité nerveuse pût être en propre une source quelconque de chaleur pour le corps ; et il donna de nombreux exemples et fit beaucoup de calculs pour démontrer que la combustion du carbone et de l'hydrogène dans l'organisme était suffisante pour rendre compte de la chaleur animale et que cette combustion en était la seule source. Il compara entre elles la composition générale des plantes et celle des animaux. Avec Mulder, il indiqua que pendant que les plantes forment les corps azotés qu'elles contiennent avec l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque, les animaux n'en produisent pas, mais reçoivent ces corps tout formés dans leur nourriture végétale ; que, du reste, l'animal ne commence que là où finit la plante. Mais, allant plus loin que Mulder, et plus loin que ce qui avait été alors ou a été depuis établi, il soutint l'identité de composition dans la plante et dans le sang de l'animal des substances azotées analogues.

Omettant la graisse que les carnivores peuvent recevoir des animaux qu'ils consomment, il montra que la différence caractéristique entre la nourriture du carnivore et celle de l'herbivore consistait en ce que le premier tire la principale partie de ses substances respiratoires, de la perte des tissus, tandis que le dernier en obtient une grande partie de l'amidon, du sucre, etc. Ces différentes conditions de vie expliquent la maigreur comparative des carnivores et l'embonpoint des herbivores.

Il maintint que la nourriture végétale consommée par les herbivores ne contenait pas à beaucoup près la graisse que ceux-ci accumulaient dans leur corps ; et il montra combien on approchait de la composition de la graisse par la simple élimination d'une certaine quantité d'oxygène et d'un peu d'acide carbonique, des différents hydrates de carbone. Il fallait éliminer beaucoup moins d'oxygène d'une quantité de fibrine, etc., contenant une certaine quantité de carbone que d'une quantité d'hydrate de carbone contenant une partie égale de carbone. La formation de la graisse dans les plantes était sem-

blable; c'était le résultat d'une action secondaire, l'amidon étant d'abord formé d'acide carbonique et d'eau.

Il concluait d'après les faits acquis que la nourriture de l'homme peut se diviser en éléments azotés et en éléments non azotés. Les premiers étaient capables de se convertir en sang, les derniers étaient incapables d'une pareille transformation. On pouvait appeler les premiers les *éléments plastiques de la nutrition*, les derniers les *éléments de la respiration.* Les membranes et le tissu cellulaire. les nerfs et le cerveau, les cartilages et les parties organiques des os pouvaient être formés des éléments plastiques; mais il fallait que la substance plastique fût reçue toute faite. Quoique la gélatine ou la chondrine dérivât de la fibrine ou de l'albumine, la fibrine ou l'albumine ne pouvait pas être reproduite par la gélatine ou la chondrine. Les tissus gélatineux subissent des altérations sous l'influence de l'oxygène et les matériaux pour leur réparation doivent leur arriver du sang. On pourrait se demander, cependant, si la gélatine prise dans la nourriture ne pourrait pas de nouveau être convertie en tissu cellulaire, en membrane et en cartilage dans le corps.

A cette époque, adoptant les vues de Mulder sur la protéine et y attachant une grande importance, il dit : — « Tous les constituants azotés organiques du corps, quelque différents qu'ils soient dans leur composition, dérivent de la protéine. Ils en sont formés par l'addition ou la soustraction des éléments de l'eau ou de l'oxygène et par leur transformation en deux ou plusieurs composés.

Il cherche à tracer les changements qui ont lieu pendant la conversion des parties constituantes de la nourriture en sang, et du sang en tissus variés et de ceux-ci en sécrétions et excrétions.

Il déclare que le processus de la chimification a lieu en vertu d'une action chimique pure absolument semblable aux processus de décomposition ou de transformation connus, comme putréfaction, fermentation ou désassociation. Ainsi le suc gastrique pur contient une substance en état de transformation au contact de laquelle les constituants insolubles des aliments deviennent solubles; aucun autre élément, à l'exception de l'oxygène et des éléments de l'eau, ne prend part à cette action. Toutes les substances qui peuvent arrêter les phénomènes de fermentation et de putréfaction dans les liquides arrêtent aussi la digestion si on les introduit dans l'estomac. Du sang en putréfaction, du blanc d'œuf, de la chair et du fromage produisent le même effet dans une solution de sucre que de la levûre ou un ferment; cela s'explique en ce que la levûre ou le ferment n'est autre chose que de la fibrine végétale, de l'albumine ou de la caséine en état de décomposition.

Parlant de la dérivation des tissus animaux, il dit qu'ils contiennent tous, pour une quantité donnée de carbone, plus d'oxygène que de constituants azotés du sang. Dans les cheveux et dans les membranes gélatineuses il existe aussi un excès d'azote et d'hydrogène et cela, dans les proportions voulues pour former de l'ammoniaque. Nous pouvons supposer une augmentation de ces éléments ou une diminution du carbone, la quantité d'azote restant la même. La substance gélatineuse n'est pas un composé de protéine; elle ne contient ni soufre ni phosphore; et elle contient plus d'azote ou moins de carbone que la protéine.

Il essaie ensuite, comme il le dit, de développer analytiquement les principales métamorphoses qui se passent dans le corps animal. Il ajoute que les résultats ne l'ont pas moins surpris qu'ils ne surprendront les autres et qu'ils ont élevé dans son esprit les mêmes doutes qu'ils élèveront chez d'autres. Il les donne cependant, car il est convaincu que la méthode par laquelle ils ont été obtenus est la seule à l'aide de laquelle nous puissions espérer d'obtenir une conception des processus organiques de la nature.

Parlant des secrétions animales, il pense qu'elles doivent contenir les produits des métamorphoses des tissus. Il dit qu'un homme en état d'inanition et se fatiguant beaucoup sécrète plus d'urée que l'individu le mieux nourri et à l'état de repos; et il combat l'opinion que l'azote des aliments peut devenir urée sans avoir auparavant fait partie d'un tissu organisé.

Ayant montré les relations chimiques entre la bile et l'urine et les corps contenant la protéine, il prouve par des formules la connexion entre l'allantoïne et les constituants

de l'urine des animaux qui respirent. Il insiste que chez les herbivores les hydrates de carbone doivent prendre part à la formation de la bile ; et il calcule le nombre d'équivalents de protéine, d'amidon, d'oxygène et d'eau qui fourniraient un nombre donné d'équivalents d'urée, d'acide cholique, d'ammoniaque et d'acide carbonique. Les constituants non azotés dans la nourriture des herbivores retardent la métamorphose des corps azotés, la rendant moins rapide que chez les carnivores. On peut dire que la protéine, l'amidon et l'oxygène donnent les sécrétions et les excrétions, l'acide carbonique est rendu par les poumons, l'urée et le carbonate d'ammoniaque par les reins, l'acide cholique par le foie. C'est par l'étude des phénomènes qui accompagnent les métamorphoses des aliments dans l'organisme, par la découverte de la part que l'atmosphère et les éléments de l'eau prennent à ces changements que nous apprendrons à connaître les conditions nécessaires pour la production d'une sécrétion ou d'une partie organisée. Il montre que la taurine peut se former de la caféine ou de l'asparagine par leur absorption de l'oxygène et des éléments de l'eau. Et d'après la composition des alcaloïdes végétaux, il suggère la possibilité de leur participation dans la formation ou dans la transformation, quand elles existent, des substances nerveuses et cérébrales.

Finalement, se rapportant à ces exemples nombreux et à ces considérations si variées, il ajoute que quelque hypothétiques qu'elles paraissent, elles méritent l'attention en tant qu'elles indiquent la voie que la chimie doit suivre si elle veut réellement pouvoir servir à la physiologie et à la pathologie. La chimie, dit-il, se rapporte à la conversion des aliments en leurs différents tissus et leurs nombreuses secrétions et à leurs métamorphoses subséquentes en composés inertes.

Dans la troisième partie de son second volume, Liebig traite des phénomènes du mouvement dans l'organisme animal. Je ne désire appeler votre attention sur sa manière de voir que sur une partie de ce sujet si vaste et si compliqué; c'est sur cette partie seulement que ses vues intéressent particulièrement le chimiste agriculteur. Il dit :

« Nous observons chez les animaux que la conversion des aliments en sang et le contact du sang avec les tissus vivants sont déterminés par une force mécanique dont la manifestation procède et est effectuée par un système d'organes distincts possédant la propriété de communiquer et d'étendre le mouvement qu'ils reçoivent. Nous trouvons que le pouvoir de l'animal de changer de place et de produire des effets mécaniques au moyen de ses membres dépend d'un second système d'organes ou d'appareils semblable au premier. »

Il montre que le mouvement des fluides animaux procède d'organes distincts (tel que, par exemple, le mouvement du sang venant du cœur) qui n'engendrent pas la force en eux-mêmes, mais la reçoivent d'autres parties au moyen des nerfs; les membres reçoivent aussi leur force motrice de la même manière. Il ajoute :

« Là où on ne trouve pas de nerfs, il n'y a pas de mouvement. »

Plus loin :

« Comme effet immédiat de la manifestation de la force mécanique, nous voyons qu'une partie de la substance musculaire perd ses propriétés vitales, son caractère vivant; que cette partie se sépare de la portion vivante et n'a plus sa capacité de croissance et son pouvoir de résistance. Nous trouvons que ce changement de propriété est accompagné par l'entrée d'un corps étranger (l'oxygène) dans la composition de la fibre musculaire; et l'expérience prouve que cette conversion de la fibre musculaire vivante en composés privés de vitalité est accélérée ou retardée selon la quantité de force employée à produire le mouvement. »

Il ajoute qu'une transformation rapide de la fibre musculaire détermine une plus grande quantité de force mécanique et que, inversement, une plus grande quantité de mouvement mécanique détermine la métamorphose plus rapide de la matière.

« La métamorphose de la matière, la manifestation de la force mécanique et l'absorption de l'oxygène sont si étroitement liés l'un à l'autre dans le corps animal, que nous pouvons considérer la quantité de mouvement et de tissus vivants transformés comme

proportionnelle à la somme de l'oxygène inspiré et consommé en un temps donné par l'animal. »

Il dit encore :

« La production de chaleur et le changement dans la matière sont en connexion intime; mais, quoique la chaleur puisse se produire dans le corps sans aucun changement dans les tissus vivants, on ne peut pas supposer la métamorphose de substance sans la coopération de l'oxygène. »

De plus, sur le même sujet :

« La somme des forces disponibles pour le mouvement mécanique doit être égale à la somme des forces vitales de tous les tissus propres aux changements que subit la matière. Si, dans des temps inégaux, des quantités d'oxygène inégales sont consommées, il est clair qu'on aura comme résultat des quantités inégales de chaleur et de force mécanique. La dépense de quantités inégales de force mécanique détermine l'absorption de quantités inégales et correspondantes d'oxygène. »

Puis, d'une manière encore plus précise et faisant allusion aux changements qui ont lieu pendant l'exercice de la force et à l'oxygène réparateur de cette force qui y fait suite, il dit :

« La quantité d'aliment azoté nécessaire au rétablissement de l'équilibre entre la perte et la réparation est en proportion directe avec la quantité de tissu métamorphosé. La quantité de matière vivante qui dans le corps perd ses conditions de vie est, à température égale, directement proportionnelle aux effets mécaniques produits en un temps donné. La somme de tissu métamorphosé en un temps donné peut se mesurer par la quantité d'azote dans l'urine. La somme des effets mécaniques produits chez deux individus, à la même température, est proportionnelle à la quantité d'azote dans leur urine, que cette force mécanique ait été employée en mouvements mécaniques volontaires ou involontaires, qu'elle ait été consommée par les membres, par le cœur ou par d'autres viscères. »

Ainsi, influencé apparemment par les considérations physiologiques présentées plus haut, et quoique, dans quelques passages, il semble reconnaître une connexion entre la quantité totale d'oxygène inspirée et consommée et la somme de force mécanique développée, Liebig insiste cependant et tout particulièrement sur le fait que la quantité de tissu transformé — la somme de substance azotée oxydée — est la mesure de la force engendrée. Il en conclut donc distinctement que le besoin de l'organisme de constituants azotés dans les aliments sera en proportion de l'augmentation de la quantité des forces dépensées.

Dans la nourriture des animaux pour l'exercice de la force mécanique, c'est-à-dire pour leur travail, le même besoin est-il proportionnellement plus grand pour une augmentation des constituants azotés des aliments ou des constituants non azotés? Cette question, on le verra, présente un intérêt considérable et une importance pratique. Nous y reviendrons plus tard.

Je me suis efforcé jusqu'ici de vous donner une idée de l'état de la science au sujet de la chimie de l'agriculture avant l'apparition des deux livres de Liebig et de résumer brièvement les vues qu'il énonçait par rapport à quelques points d'importance capitale.

Essayons maintenant de nous rendre compte de son enseignement.

Ne nous attachant qu'aux recherches agricoles, nous observons que vers l'année 1843, c'est-à-dire peu après l'apparition des travaux en question, la Société chimico-agricole d'Écosse fut établie. Cette société se désagrégea, je crois, après une existence d'environ cinq ans, parce que son habile chimiste, le regretté professeur Johnston, n'avait pu découvrir un remède contre la maladie de la pomme de terre.

Peu après, la *Highland and Agricultural Society* d'Écosse nomma un chimiste consultant un peu plus tard, la Société royale d'agriculture d'Angleterre en fit de même; et, plus tard encore, la Société chimico-agricole d'Ulster les imita. En dernier lieu, les nombreuses « stations expérimentales agricoles » établies non-seulement en Allemagne, mais dans la plupart des États du continent, doivent leur origine directement aux écrits, aux ensei-

gnements et à l'influence de Liebig. Le mouvement semble avoir pris naissance en Saxe, où Stœckhardt avait déjà stimulé l'intérêt à ce sujet par ses lectures et ses écrits. A la suite d'une correspondance en 1850-51, entre feu le docteur Caucius et d'autres avec lui, de leur côté, et le gouvernement ensuite, du sien, la première station expérimentale agricole fut établie à Mœchern, près de Leipzig, en 1851-52. En 1877, le vingt-cinquième anniversaire de cette institution se célébrait à Leipzig; il y fut donné un compte-rendu, publié depuis, du nombre des stations existantes alors, du nombre de chimistes y travaillant et des sujets qui avaient été étudiés.

Nous apprenons par ce relevé que, en 1877, le nombre des stations était :

| | |
|---|---|
| Dans les différents États allemands | 74 |
| En Autriche | 16 |
| En Italie | 10 |
| En Suède | 7 |
| En Danemark | 1 |
| En Russie | 3 |
| En Belgique | 3 |
| En Hollande | 2 |
| En France | 2 |
| En Suisse | 3 |
| En Espagne | 1 |
| Total | 122 |

A part ces 122 stations sur le continent d'Europe, les États-Unis en possèdent une et l'Écosse une aussi.

Chacune de ces stations est sous la direction d'un chimiste, assisté fréquemment d'un ou de plusieurs assistants. Un des devoirs particuliers de la plupart d'entre eux est ce qu'on appelle le contrôle des engrais, celui des semences et de la nourriture du bétail; c'est-à-dire qu'ils doivent examiner les substances qu'offrent les marchés, les analyser et en faire des rapports. Et il semble que les marchands trouvent, à un certain degré, avantage à soumettre leurs denrées au contrôle du chimiste de la station de leur district.

Mais les recherches agricoles ont aussi été le point saillant de ces institutions. On admet que l'étude du sol était la préoccupation constante et spéciale dans 16 stations, les expériences avec les engrais dans 24, la physiologie végétale dans 28, la physiologie animale et les expériences pour la nourriture du bétail dans 20, la culture de la vigne et la fabrication du vin dans 13, l'entretien des forêts dans 9 et la production du lait dans 11. Dans d'autres, selon leur localité, on s'est occupé spécialement de la culture des fruits, de l'olive, de la culture des terres marécageuses, bourbeuses et tourbeuses, de la production de la soie, de la production des esprits et d'autres produits.

Cette énumération des institutions établies comme résultat direct de l'influence exercée par Liebig et des sujets étudiés sous leur contrôle ne donne aucunement la liste soit des travailleurs y prenant part, soit des travaux accomplis dans les recherches agricoles. Sans rien dire des travaux de Bousssingault, qui commencèrent quelques années avant l'apparition du premier travail de Liebig, et qui, heureusement, sont encore consacrés au service de l'agriculture, des contributions importantes ont été faites par les professeurs Johnston et Anderson, décédés depuis, en Écosse, et par M. Way et le docteur Voelcker en Angleterre, chacun autant pour sa propre satisfaction que pour l'accomplissement de ses fonctions comme chimiste de la Société royale d'agriculture d'Angleterre. Je ne serais pas juste envers M. Lawes (qui avait commencé à expérimenter d'abord avec des plantes dans des pots, puis plus tard dans les champs, quand il fut en possession de ses propriétés en 1834, et avec lequel j'ai été associé depuis 1843), si j'oubliais de faire mention ici des recherches en voie d'étude depuis tant d'années à Rothamsted.

Là se meuvent des machines de toute sorte; mais quel est le résultat accompli par toute cette activité dans l'application de la chimie à l'agriculture?

Je l'ai déjà dit, et la courte exposition statistique que je viens de donner doit vous en

convaincre, il est impossible, dans une solennité comme celle-ci, de faire une revue tant soit peu exacte des progrès accomplis. Je dois le confesser, plus j'ai considéré mon sujet avec l'espoir de le traiter d'une manière compréhensive, plus je me suis trouvé obligé de resserrer dans des limites très-circonscrites le vaste cadre que j'espérais d'abord pouvoir remplir. Je me propose donc de me renfermer dans quelques points spéciaux, soit que ces points présentent quelques liens qui les unissent, soit qu'ils aient été l'objet de discussions récentes qui leur donnent quelque intérêt particulier.

Parlons d'abord des sources et de l'assimilation du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans la végétation. Au point de vue du chimiste agriculteur, nous pouvons délaisser l'hydrogène et l'oxygène. Car si le cultivateur met la plante dans les conditions les plus favorables à l'accumulation de quantités suffisantes de carbone et d'azote, il peut l'abandonner à elle-même en ce qui concerne l'hydrogène et l'oxygène.

Quant au carbone, les recherches qui ont été faites dans ces derniers temps confirmeraient l'opinion émise par de Saussure au commencement de ce siècle et sur laquelle Liebig insistait tant quarante ans plus tard, à savoir que la plus grande partie du carbone, sinon la totalité, vient de l'acide carbonique de l'atmosphère.

En effet, les expériences directes, — celles de Moll, par exemple, — d'après lesquelles on a pu conclure que les plantes n'utilisent même pas l'acide carbonique qu'elles peuvent prendre au sol par leurs racines sont nombreuses. Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure, sans crainte d'erreur, que, pratiquement, tout le carbone que le cultivateur a intérêt que la plante qu'il cultive s'assimile provient de l'atmosphère, dans laquelle il existe en proportions extrêmement réduites, mais cependant constantes et toujours renouvelées.

Si l'on en juge d'après des recherches récentes, il semblerait probable que l'estimation d'une partie de carbone à l'état d'acide carbonique dans 10,000 parties d'air est plutôt trop élevée que trop basse comme quantité moyenne de ce corps dans l'atmosphère de notre globe. Et quoique cette quantité, dans la colonne d'air surmontant un acre de terrain, soit plusieurs fois plus considérable que ce que la végétation de ce terrain pourrait absorber annuellement, elle n'en représente cependant qu'une très-faible partie en contact avec la plante et ne suffit à sa croissance qu'à la condition d'un renouvellement très-rapide, s'accomplissant, d'une part, par un retour constant d'acide carbonique à l'atmosphère dû à la combustion et la respiration des animaux, de l'autre, par l'échange continu et pondéré des constituants de l'atmosphère.

On aura une idée plus nette de ce qui est accompli par la végétation dans l'assimilation du carbone de l'atmosphère si je donne en nombres ronds, au lieu de simples assertions générales, les résultats de quelques expériences directes faites à Rothamsted.

Dans un champ qui fournit du froment depuis trente-sept ans successivement, il y a des endroits auxquels on n'a pas rendu une once de carbone dans toute cette période écoulée. Cependant, et simplement avec de l'engrais minéral, on retire du terrain environ 1,000 livres de carbone tous les ans; et là où une certaine quantité d'engrais azoté est employée avec l'engrais minéral, on obtient une moyenne d'environ 1,500 livres de plus par acre et par an, soit en tout environ 2,500 livres de carbone assimilé par an sur un acre de terrain sans qu'il y soit fait aucun retour d'engrais carbonique.

Dans un champ sur lequel de l'orge avait été cultivé pendant une succession de vingt-neuf années, des résultats tout à fait semblables ont été obtenus. Là, des engrais azotés furent employés en même temps que l'engrais minéral en plus petite quantité que dans les expériences avec le froment citées plus haut; mais l'augmentation dans l'assimilation du carbone pour une quantité donnée d'azote ajouté à l'engrais est plus grande pour l'orge que pour le froment.

Avec la betterave, de plus grandes quantités de carbone ont été accumulées annuellement sans en donner au sol, mais sous l'influence d'une provision plus forte qu'avec le blé ou l'orge d'engrais azoté et minéral.

Enfin, avec l'herbe, de plus grandes quantités encore de carbone ont été accumulées annuellement, sans en ajouter dans l'engrais.

On a fait en Allemagne et ailleurs aussi de nombreuses expériences pour déterminer la quantité des différents constituants absorbés par les plantes aux diverses périodes de leur croissance. Nous en rapporterons quelques-unes faites il y a longtemps à Rothamsted pour montrer la rapidité avec laquelle le carbone de nos récoltes peut être pris à l'atmosphère.

Le 21 juin 1847, nous prîmes avec soin des échantillons de froment à différentes périodes de sa croissance, et dans ces échantillons, les parties sèches, la matière minérale, l'azote, etc., furent déterminés. Pour chaque expérience, le produit de deux huitièmes d'acre ou de deux seizièmes séparés l'un de l'autre fut coupé et pesé de manière à ce que l'on pût calculer la quantité des différents constituants accumulée par acre à chaque période. On obtint pour résultat que, tandis que pendant un peu plus de cinq semaines à partir du 21 juin, il n'y avait eu que peu d'augmentation comparativement dans la quantité d'azote accumulé sur une surface donnée, plus de la moitié du carbone de la récolte s'était accumulée pendant cette période.

De nombreuses expériences à peu près semblables, faites dans une autre saison (en 1856), concourent à démontrer que tandis que le carbone de la récolte était plus que doublé après le milieu de juin, son azote augmentait dans une proportion beaucoup plus faible pendant la même période.

De pareilles expériences furent encore faites en 1854 et en 1856 avec des haricots. On obtint comme résultat qu'une proportion moindre que dans le cas du froment de tout l'azote et de tout le carbone se trouvait accumulée au milieu ou à la fin de juin, et quoique la quantité positive d'azote pris par les haricots ait été beaucoup plus grande avant comme après cette date. L'azote de cette récolte de légumineuses augmenta dans une proportion beaucoup plus considérable pendant les périodes suivantes de croissance qu'avec la récolte des graminées; mais le carbone augmenta en proportions encore plus grandes, les trois quarts ou plus de la quantité totale se trouvant accumulés après le milieu de juin,

Je dirais que l'estimation du carbone, faite sur différents échantillons de terrain pris au champ de froment à différentes périodes depuis quelques années indique un abaissement dans la quantité de carbone de ces terrains, mais pas assez considérable pour faire supposer que le sol ait contribué au carbone des récoltes. A part la quantité de carbone soustraite tous les ans, il s'en trouvera encore dans les chaumes et les racines des récoltes; et cet abaissement de carbone du sol, si une semblable perte s'est vraiment faite, montrerait quelle est supérieure à la quantité du carbone qui reste dans le résidu des récoltes.

Quelle que soit l'accumulation du carbone de l'atmosphère sur une surface donnée dans les cas cités ici, il est clair que cette quantité doit différer considérablement avec la variation des conditions climatériques. Elle est, en effet, plusieurs fois plus grande dans la végétation tropicale — pour la canne à sucre, par exemple. — Et la plus grande partie de l'assimilation est non-seulement accomplie dans une portion comparativement courte de l'année (variant naturellement avec la région), mais encore l'action est limitée aux heures du jour, et pendant l'obscurité il y a plutôt perte que gain.

Mais il est remarquable que pendant que l'accumulation du carbone, qui forme le gain principal en matériel solide, a lieu sous l'influence de la lumière, la division et la multiplication des cellules augmentent dans la plante ; en d'autres termes, ce que les physiologistes de la vie végétale désignent comme *croissance*, distinguant cette dernière de l'assimilation, se fait surtout pendant la nuit, et s'accompagne non pas d'absorption d'acide carbonique et d'émission d'oxygène, mais d'absorption d'oxygène et d'émission d'acide carbonique. Cette évolution d'acide carbonique pendant l'obscurité doit être extrêmement petite, si on la compare avec l'action contraire pendant le jour, moment pendant lequel l'accumulation totale de la substance solide se trouve pratiquement accomplie. Mais, comme le produit de l'action de la nuit est le même que dans la respiration des animaux, ce fait est considéré par les physiologistes comme la respiration des plantes.

On considérera, je suppose, comme une hérésie, la suggestion qu'il semble peu propre

d'appliquer le terme *croissance* à un acte associé à une perte positive de substance, de même que d'appeler *respiration* une action aussi secondaire que celle qui a pour résultat l'émission d'acide carbonique par la plante. On peut, je crois, se demander s'il y a un avantage quelconque à essayer d'établir un parallèle entre les processus animaux et végétaux; il semblerait plutôt avantageux de tenir bien en vue leurs caractères contrastants ou au moins leurs caractères complémentaires, surtout en ce qui concerne l'absorption d'acide carbonique et l'émission d'oxygène d'un côté, et l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique de l'autre.

Mais il est clair que, sous les latitudes où il fait jour presque continuellement pendant les périodes de la végétation, les deux actions, — désignées respectivement comme assimilation èt croissance — doivent progresser beaucoup plus simultanément que là où il y a une alternative plus marquée de lumière et d'obscurité. Dans certaines parties de la Norvége et de la Suède, par exemple, où pendant l'été la lumière est presque continue, des récoltes d'orge mûrissent en six à huit semaines en comptant au moment de l'ensemencement jusqu'à la moisson. Le professeur Schübeler, de Christiania, après des observations sur cet intéressant sujet, faites pendant près de trente ans, a récemment décrit les caractères de la végétation développée sous l'influence d'étés de courte durée et sous une lumière presque continue. Il dit qu'après l'acclimatation beaucoup de fleurs de jardins augmentent de taille et deviennent plus foncées en couleur, qu'il y a une teinte rouge qui prévaut chez les fleurs des champs; que l'arôme des fruits augmente, que leur couleur se développe bien, mais qu'ils manquent de douceur; et que le développement d'huiles essentielles dans certaines plantes est plus grand que dans les mêmes plantes qui croissent sous d'autres latitudes. Il considère enfin comme un fait établi que la lumière a la même relation avec l'arôme que la chaleur avec la douceur du fruit.

Les expériences récentes du docteur Siemens sur l'influence de la lumière électrique sur la végétation offrent un intérêt considérable en s'ajoutant avec cette question des caractères de la croissance sous l'influence de la lumière continue et en la comparant avec la croissance développée sous l'influence de la lumière alternant avec l'obscurité.

Dans une suite d'expériences il laissa une série de plantes entièrement dans l'obscurité. Une seconde série fut exposée à la lumière électrique seule; une troisième à la lumière solaire; et une quatrième à la lumière solaire, puis à la lumière électrique de cinq heures à onze heures du soir. Les plantes maintenues dans l'obscurité devinrent d'une couleur jaune pâle et moururent; celles qui étaient exposées à la lumière électrique seule gardèrent une couleur vert clair et survécurent; celles qui avaient été exposées à la lumière solaire étaient d'un vert plus foncé et plus vigoureuses; et enfin celles qui avaient été soumises alternativement à la lumière solaire et à la lumière électrique et pendant quelques heures seulement à l'obscurité, montraient une plus grande vigueur, et la teinte de leurs feuilles était celle d'un vert foncé pur; il en conclut que la lumière du jour était deux fois aussi puissante que la lumière électrique; mais que cependant « la lumière électrique était évidemment assez forte pour former la chlorophylle et ses dérivés dans la plante. »

Dans une seconde série d'expériences, un groupe de plantes fut exposé à la lumière solaire seule; un second groupe à la lumière électrique pendant onze heures de la nuit, puis fut tenu dans l'obscurité pendant le jour, et un troisième pendant onze heures au jour et pendant onze heures à la lumière électrique. Les plantes exposées à la lumière solaire montrèrent l'apparence ordinaire de la santé; celles qui avaient été exposées alternativement à la lumière électrique et à l'obscurité eurent pour la plupart une couleur plus claire et les plantes exposées alternativement à la lumière du jour et à la lumière électrique surpassèrent de beaucoup les autres dans la teinte foncée de leur couleur verte et leur apparence vigoureuse en général.

J'ai considéré avec soin ces descriptions générales dans le but de savoir si les caractères développés sous l'influence de la lumière électrique et surtout sous l'influence de la lumière presque continue sont plutôt ceux de l'assimilation ou de la croissance; mais je n'ai pas encore pu arriver à une opinion définitive sur ce point. D'après ce que j'ai pu en

apprendre de conversations avec le docteur Siemens, ces caractères étaient plutôt ceux de la vigueur se manifestant par leurs couleurs plus vives qu'une tendance à un grand développement. Nous pouvons supposer que la couleur verte foncée indique une généreuse production de chlorophylle; mais si l'intensité de la couleur est plus que normale, on pourrait en conclure que la chlorophylle n'a pas accompli tout son travail d'assimilation. A ce sujet, appelons l'attention sur la mention que fait le docteur Siemens de l'abondance des rayons bleus dans l'arc électrique; conditions qu'on ne supposerait pas devoir favoriser spécialement l'assimilation. D'un autre côté, la vigueur, plutôt qu'une extension caractéristique dans les dimensions semblerait indiquer une limitation de ce qu'on appelle techniquement croissance sous l'influence de la lumière presque continue.

Parmi les nombreuses expériences faites dans les champs, à Rothamsted, nous avons beaucoup d'exemples de variation dans la couleur verte de la végétation se développant dans des terrains côte à côte avec des engrais dont la composition était connue; la différence dans la composition et dans l'assimilation du carbone, coïncidant avec les différentes teintes dans les couleurs était évidente. Un ou deux exemples feront comprendre d'une manière précise les points que nous considérons.

Nous avons deux terrains côte à côte dans les séries d'expériences sur les terres à herbes permanente, dont chacun reçoit pendant six années consécutives exactement la même quantité d'un engrais minéral mélangé, comprenant de la potasse et la même quantité d'azote sous forme de sels ammoniacaux.

A la fin de ces six années, l'un des deux terrains recevait encore précisément le même engrais chaque année; il en était de même avec l'autre à une exception près — l'engrais était privé de potasse. Les calculs montrent que l'on appliqua un grand excès de potasse pendant les six premières années, et qu'il n'y eut pas de diminution sensible dans les produits pendant les cinq ou six années qui suivirent la cessation de cette application. Mais chaque année depuis, jusqu'à ce jour, formant une période de quatorze années, c'est-à-dire dix-neuf ans depuis l'exclusion de la potasse, la diminution dans les produits est devenue considérable.

Le point d''intérêt spécial est cependant que la même quantité à peu près d'azote a été absorbée par l'herbe croissante sans potasse, que par l'herbe qui en recevait une provision constante. La couleur de la végétation privée de potasse était d'un vert beaucoup plus sombre que celle qui en était pourvue. Cependant, prenant la moyenne des huit années qui suivirent les six premières privées de potasse, il s'est trouvé environ 400 livres de carbone assimilé en moins par acre et par année; et dans quelques-unes des dernières années, ce déficit a été beaucoup plus grand.

Nous avons donc ici les faits significatifs qu'une quantité égale d'azote fut absorbée dans les deux cas, que la chlorophylle fut produite avec abondance, mais que la somme totale de carbone ne fut pas assimilée. En d'autres termes, l'azote s'y trouvait, la chlorophylle était présente, la même lumière solaire éclairait les deux terrains; mais le travail assimilateur ne se fit pas là où ne se trouvait pas la provision nécessaire de potasse.

De même, dans le champ où l'on cultive l'orge depuis vingt-neuf années successives, il y a deux terrains qui reçoivent annuellement la même quantité d'azote. L'un en connexion avec des sels de potasse, de soude et de magnésie; l'autre avec tous ces sels auxquels est ajouté du superphosphate de chaux. Le terrain sans superphosphate de chaux maintient toujours un vert plus foncé. A une période donnée quelconque de la croissance, la substance sèche du produit contiendrait sans doute une moyenne plus élevée d'azote; mais il y a défaut d'assimilation du carbone, s'élevant à plus de 500 livres par acre et par année, dans une période de vingt-huit ans. Là encore donc l'azote, la chlorophylle, la lumière du soleil y étaient; mais le travail ne se fit pas.

On peut dire d'une manière générale que, dans les cas comparables, l'intensité de la couleur verte, en deçà de certaines limites, peut indiquer une activité correspondante dans l'assimilation du carbone; mais les deux exemples cités suffisent pour montrer que l'on peut, en ce qui concerne l'azote, la chlorophylle et la lumière, avoir les conditions

nécessaires pour une assimilation complète, et, malgré cela, que l'assimilation peut, de fait, faire défaut.

On reconnaîtra volontiers, j'espère, que, dans ces considérations, nous avons ouvert la voie à un champ de recherches très-étendues et nous pouvons espérer que quelques-uns des points intéressés seront élucidés par la continuation des expériences du docteur Siemens. Il reconnaîtra lui-même, j'en suis certain, que ce qu'il a déjà accompli a fait plus pour soulever que pour résoudre d'importantes questions. Il se propose, dit-on, de soumettre des plantes à l'action de rayons séparés, de sa lumière artificielle; les résultats obtenus ne peuvent manquer d'être excessivement intéressants. Mais il est clair que l'investigation devrait maintenant passer de son caractère initiatif à celui d'une enquête strictement quantitative. Nous devrions savoir, non-seulement que dans certaines conditions de lumière, les plantes acquièrent une couleur d'un vert plus profond, et atteignent leur maturité plutôt que dans d'autres, mais encore la quantité de matière assimilée dans chaque cas et quelque chose aussi des caractères chimiques comparatifs des produits. Entre l'action de deux espèces de lumière et entre la continuité plus ou moins longue de l'exposition de la plante à leurs rayons, nous devrions pouvoir juger si un équilibre convenable entre l'assimilation d'un côté, et le développement et la maturation désirable de l'autre, se trouve atteint; si les plantes ont absorbé de l'azote et des matières minérales, et produit de la chlorophylle à un degré plus élevé que la quantité et la qualité de la lumière ont pu utiliser; ou si les conditions de lumière ont été telles que les processus de transformation et de croissance du matériel de réserve fourni par l'assimilation n'ont pas été normaux, n'ont pas eu lieu en même temps que la production de ce matériel.

Mais encore un mot à propos des résultats obtenus par le docteur Siemen et de la continuation prochaine de ses recherches.

En supposant même qu'à l'aide de la lumière électrique, pendant la nuit, on soumette des récoltes croissantes à la lumière continue et qu'elles puissent ainsi être amenées à maturité en moins de temps qu'à présent, relativement à l'augmentation du nombre d'heures pendant lesquelles elles sont soumises à la lumière, l'estimation de ce que peut coûter l'éclairage de la végétation d'un acre de terre ne semble certainement pas permettre que l'agriculture puisse profiter d'une pareille application de la science à ses besoins.

Si, cependant, les caractères du développement et de la maturation étaient convenables pour les produits de l'horticulture de luxe et de grande valeur, il pourrait en être autrement pour ces productions. *(A suivre.)*

---

# SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

## Procédé pour rendre les tissus et les bois ininflammables.

Par M. Abel Martin.

---

Nous avons rendu compte dans notre dernier numéro (septembre, p. 1105) de la décision du Conseil de la Société d'encouragement qui, sur le Rapport de M. Troost, au nom du Comité des Arts chimiques, a décerné un prix de 1,000 francs à M. Abel Martin, pour les résultats remarquables auxquels il est arrivé par ses procédés et l'encourager à les perfectionner. Il nous reste à faire connaître lesdits procédés, ce que nous allons faire, d'après le Rapport très-complet de M. Troost, que le *Bulletin de la Société d'encouragement* publie dans son dernier numéro de juillet 1880, paru depuis la publication de notre numéro d'octobre dernier. Dr Q.

Un seul concurrent, M. Jean-Abel Martin, rue Fontarabie, 42, à Paris, dit M. le rapporteur, s'est présenté; il a proposé les préparations suivantes :

*Premier mélange applicable à tous les tissus légers.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfate d'ammoniaque pur | 8 kil. » | Amidon, 2 kil. ou 0 kil. 400 de dextrine ou 0 kil. 400 de gélatine. | |
| Carbonate d'ammoniaque pur | 2 — 5 | Eau ordinaire | 100 kil. » |
| Acide borique | 3 — » | | |
| Borax pur | 2 — » | | |

On trempe les tissus dans la dissolution à la température de 30 degrés, de façon à les bien imbiber, on essore légèrement, puis on fait sécher assez pour repasser comme on le fait pour les empesages ordinaires.

La quantité d'amidon, dextrine ou gélatine, peut varier avec le plus ou moins de raideur à donner aux tissus.

Le prix de revient du litre est de 0 fr. 16 c. pour préparer environ 15 mètres de tissus.

*Deuxième mélange applicable aux décors déjà peints, à la toile de décors déjà montée, aux bois, meubles, berceaux d'enfants, portes, fenêtres.*

Ce mélange s'emploie à la température de 50 ou 60 degrés au moyen d'un pinceau, comme pour la peinture ordinaire.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 15 kil. » | Eau ordinaire | 100 kil. » |
| Acide borique | 5 — » | Calcaire pour donner la consistance convenable. | |
| Colle de peau | 50 — » | | |
| Gélatine | 1 — 5 | | |

Pour les décors déjà peints, il suffit de passer une couche de cette préparation sur la toile, du côté opposé à la peinture, et de badigeonner les cadres sur lesquels sont montés les toiles.

Prix de revient 0 fr. 21 c. le kilogramme, qui suffit pour peindre 5 mètres carrés.

*Troisième mélange applicable aux toiles grossières, aux cordages, aux pailles diverses, aux bois.*

Il s'emploie à la température de 100 degrés; l'immersion doit durer quinze à vingt minutes; on essore légèrement et on fait sécher.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 15 kil. » | Borax | 3 kil. » |
| Acide borique | 6 — » | Eau | 100 — » |

Prix de revient 0 fr. 23 c. le litre.

*Quatrième mélange applicable aux papiers imprimés ou non.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfate d'ammoniaque | 8 kil. » | Borax | 2 kil. » |
| Acide borique | 3 — » | Eau ordinaire | 100 — » |

Cette dissolution s'emploie à la température de 50 degrés.

Le prix du litre est de 0 fr. 14 c.

L'examen de ces procédés et des échantillons rendus ininflammables par l'inventeur a été renvoyé à une Commission spéciale composée de trois membres : MM. Ernest Dumas, Paliard et Troost, pris dans les trois Comités des beaux-arts, des arts économiques et des arts chimiques.

Pour résoudre complétement le problème, c'est-à-dire pour réduire l'action de la chaleur sur les tissus à une simple calcination, pour les rendre ininflammables et, par suite, incapables d'allumer ou d'entretenir un incendie, il faut satisfaire aux conditions indiquées, dès 1821, par Gay-Lussac et qui sont les suivantes :

1° Pendant toute la durée de l'action de la chaleur, le tissu doit avoir ses filaments garantis du contact de l'air, qui en déterminerait la combustion;

2° Les gaz combustibles que l'action de la chaleur en dégage doivent être mélangés en assez forte proportion avec d'autres gaz difficilement combustibles, pour n'être plus inflammables.

Pour satisfaire à la première condition, il faut enduire les tissus d'une substance très-fusible qui, dès la première impression de la chaleur, couvrira la surface des fibres textiles en y adhérant et en empêchant le contact de l'air. La nécessité de satisfaire à cette première condition élimine immédiatement les sels terreux ou métalliques (1), qui, par l'action de la chaleur ou d'une dessiccation longtemps prolongée, laissent un résidu pulvérulent et par suite adhérent, n'empêchant pas le contact de l'air et permettant en conséquence à la combustion de se produire au bout d'un temps plus ou moins long.

Les substances difficilement fusibles (2), ne forment pas non plus des enduits suffisamment protecteurs. Parmi les matières fusibles, on doit également renoncer aux substances efflorescentes, qui tomberaient peu à peu en poussière, et aux substances très-hygrométriques (3); celles-ci ne se dessécheraient pas à l'air, elles en attireraient l'humidité et se couvriraient rapidement de toutes les poussières en suspension dans l'atmosphère des enceintes où ou les emploierait.

Le borax et l'acide borique, qui entrent dans la composition des mélanges proposés par M. Martin, présentent les conditions d'extrême fusibilité; ils ne s'altèrent, d'ailleurs, ni par un excès d'humidité de l'air, ni par un excès de dessiccation (4).

Ils satisfont donc à la première condition.

On remplit la seconde condition en imprégnant les tissus de substances volatiles non combustibles, qui absorberont une grande quantité de chaleur pour se vaporiser et qui, en se mélangeant aux gaz produits par la calcination des tissus, en diminueront la combustibilité.

Les sels ammoniacaux (chlorhydrate, carbonate et sulfate), que M. Martin fait entrer dans la composition de ses mélanges, satisfont à cette condition; ils sont volatils ou décomposables en produits volatils (5); ils ne sont pas combustibles par eux-mêmes, et quand ils sont décomposés par la chaleur, ils donnent un mélange contenant de l'azote et de la vapeur d'eau qui ne sont pas combustibles, en même temps que des acides carbonique, chlorhydrique ou sulfureux qui éteignent les corps en combustion.

Les mélanges employés par M. Martin satisfont donc aux deux conditions nécessaires pour rendre un tissu ininflammable. On pouvait d'après cela prévoir que, s'ils étaient employés en quantité suffisante, ils seraient efficaces. On pouvait en être d'autant plus assuré, que Gay-Lussac avait établi, dès 1821, qu'il était possible de satisfaire aux deux conditions que nous venons de rappeler et rendre incombustibles les tissus d'origine organique, en employant en quantités suffisantes, soit le borate d'ammoniaque, soit le borate de soude mélangé avec du chlorhydrate ou sulfate d'ammoniaque, soit enfin un mélange de phosphate et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Deux des membres de la commission avaient, d'ailleurs, constaté, en 1878, que l'ininflammabilité des tulles, des mousselines et des grosses toiles de décors pouvait être obtenue par le mélange de phosphate et de sulfate d'ammoniaque impurs, préparés à très-bon marché par M. Besnou, ancien pharmacien en chef de la marine (6).

---

(1) Sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de fer, etc., souvent proposés.

(2) Chlorure de potassium ou de sodium, sulfate de potasse ou de soude.

(3) Chlorure de calcium, silicate de potasse proposé par M. Fuchs en 1825 pour le théâtre de Munich.

(4) Le tungstate de soude et le mélange de tungstate et de phosphate de soude proposés en Angleterre en 1853 par MM. Versmann et Oppenheim remplissent les mêmes conditions, mais le prix trop élevé du tungtate de soude ne permet pas de l'employer.

(5) Le sulfate d'ammoniaque donne, sous l'influence de la chaleur, de l'ammoniaque, de l'azote, de l'eau et du bisulfate d'ammoniaque volatil.

(6) Bien que M. Besnou n'ait pas concouru pour le prix proposé par la Société d'encouragement, nous croyons utile d'indiquer ici le mode de préparation du liquide qu'il emploie. M. Besnou mélange 100 kilogrammes d'os calcinés et réduits en poudre avec 80 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés, préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau. On laisse réagir plusieurs jours, en brassant le mélange chaque jour. On décante ensuite le liquide acide et on agite à plusieurs reprises le précipité avec de l'eau pour enlever complétement les parties solubles. Les dernières eaux de lavage sont conservées pour lessiver le produit d'une autre opération semblable. Les premières liqueurs acides, obtenues par décantation, sont

Il y avait un point très-important à constater. Il fallait s'assurer que les étoffes, une fois rendues ininflammables, gardaient cette propriété même quand on les exposait pendant plusieurs mois à une température relativement élevée dans l'air sec ou dans l'air alternativement sec ou humide. Cette vérification était nécessaire, car la principale objection, que les directeurs de théâtres font à toute tentative nouvelle, consiste à rappeler que, dans les expériences de 1838, on avait reconnu que les toiles rendues ininflammables au moment de leur mise en service, perdaient cette propriété au bout de quelques mois (1).

Pour établir, d'une manière incontestable, que les tissus préparés conservent leur ininflammabilité dans les conditions où ils doivent être employés sur les théâtres, on a exposé, pendant plusieurs mois, dans une étuve les objets suivants présentés par M. Martin :

1° Des tarlatanes blanches et des tarlatanes colorées en rouge ou en bleu pâle;

2° Une cotonnade pour tabliers;

3° Une grosse cretonne;

4° Une grosse toile pour décors de théâtre;

5° Des papiers blancs et des papiers imprimés de diverse nature;

6° Un berceau de poupée complet avec sa literie et ses rideaux, résumant l'application générale des procédés employés.

La mise à l'étuve a eu lieu le 1er avril 1879; l'expériénce a été arrêtée le 13 novembre suivant, c'est-à-dire au bout de sept mois et demi. La température avait, pendant ce temps, été maintenue entre 35 et 37 degrés, c'est-à-dire au degré que l'on constate dans les parties élevées, les plus chaudes de la scène sur les théâtres. L'étuve était, d'ailleurs, constamment traversée par un courant d'air.

Les résultats constatés furent les suivants :

1° Les grosses cretonnes, les toiles à décors étaient restées ininflammables; elles étaient dans le même état que les toiles préparées de la même manière et conservées à la température ordinaire;

2° Les tarlatanes blanches, roses et bleues avaient également conservé leur ininflammabilité. Les couleurs rose et bleue n'étaient pas altérées;

3° Le couvre-pied du berceau de poupée, la paillasse en paille de maïs et le matelas en varech étaient également restés ininflammables, de même que les rideaux;

4° Les bois du berceau se sont carbonisés superficiellement sans s'enflammer;

5° Avec les cretonnes et les grosses toiles à décors, comme avec le couvre-pied, la paillasse et le matelas, on constata que les fibres carbonisées restaient incandescentes pendant un certain temps; elles subissaient au contact de l'air une combustion sans flamme.

Cette incandescence doit être évitée; elle pourrait déterminer l'incendie de substances facilement inflammables.

Pendant que ces essais se poursuivaient dans le laboratoire, il s'en faisait d'autres sur

---

saturées par de l'ammoniaque impure (eaux ammoniacales du gaz, par exemple). On laisse reposer et on décante; on lessive ensuite le dépôt. Les premières eaux de lavage peuvent être ajoutées au premier liquide décanté, tant que leur mélange n'abaisse pas la densité au-dessous de 15 à 18 degrés Baumé. Les dernières eaux de lavage seront conservées pour le lessivage d'une nouvelle opération semblable. Les résidus solides de ces deux opérations étant mélangés peuvent encore être utilisés pour engrais; ils contiennent une certaine quantité de phosphate de chaux basique. Suivant M. Besnou, 1 litre de liquide capable de rendre ininflammable 1k.500 de toile fine ou forte ne reviendrait pas à 20 centimes.

(1) Cet effet peut être dû à l'emploi de sels efflorescents, qui tombent peu à peu en poussière. Il n'a pas été possible de retrouver à la Préfecture de police l'indication des liquides préservateurs employés.

divers théâtres. C'est ainsi que, sur la scène du théâtre du Palais-Royal, un décor rendu ininflammable avait été placé au-dessus d'une herse le 19 juillet 1879. Le 31 octobre suivant, c'est-à-dire au bout de trois mois et demi, les membres de la commission ont constaté que la toile du décor était encore absolument ininflammable.

Ici encore, la commission a reconnu que les fibres carbonisées de la toile restaient incandescentes pendant quelque temps, après avoir été retirées de la flamme.

Les toiles préparées avec le mélange de phosphate et de sulfate d'ammoniaque à 15 ou 18 degrés Baumé employé par M. Besnou, ne présentaient pas cet inconvénient. M. Martin a pu l'éviter en augmentant la proportion du composé vitrifiable qui entre dans le liquide préservateur, de manière à envelopper la fibre carbonée d'une matière vitreuse empêchant tout contact avec l'air.

En résumé, les mélanges proposés par M. Martin rendent ininflammables les tissus et les parties superficielles de bois.

Ils n'altèrent sensiblement ni les tissus, ni les couleurs qui les recouvrent.

Les étoffes rendues ininflammables à l'aide de ces mélanges conservent leur ininflammabilité après avoir été exposées plusieurs mois, soit dans une étuve à 36 degres, soit au-dessus d'une herse sur la scène d'un théâtre.

Les préparations de M. Martin ont été employées avec succès par M. Robecchi pour rendre ininflammables divers décors du théâtre des Variétés et du théâtre des Nouveautés. C'est également à l'aide des préparations de M. Martin qu'on a rendu ininflammables, au théâtre du Châtelet, dans la *Vénus noire*, les mâts des vaisseaux où, chaque soir, on simule un incendie en enflammant des étoupes enroulées autour de ces mâts.

Les grands magasins du Louvre ont chargé M. Martin de rendre ininflammables les grosses toiles employées pour recouvrir, la nuit, toutes les marchandises.

Les applications de ces procédés deviennent de plus en plus nombreuses.

Les mélanges proposés par M. J.-A. Martin ne sont pas, à proprement parler, des mélanges nouveaux. Nous en retrouvons les principaux éléments dans le Mémoire publié, en 1821, par Gay-Lussac, dans les *Annales de chimie et de physique*.

Le conseil de la Société d'encouragement n'en a pas moins jugé très-dignes d'être encouragés les efforts persévérants faits par M. Martin pour faire entrer dans la pratique industrielle et, en particulier, dans la fabrication des décors de théâtres, des mélanges capables de rendre les tissus et les bois ininflammables et par suite incapables d'allumer ou d'entretenir un incendie. En conséquence, il félicite M. Martin des résultats déjà obtenus et lui accorde, à titre d'encouragement, une somme de 1,000 francs.

---

# REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

## Sur la détermination de l'extrait des vins.

Par M. Grete.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1171).

M. Grete attribue le peu d'accord que présentent les analyses de l'extrait des vins à la volatilisation, déjà à 100 degrés, de la glycérine. Ce chimiste veut avoir éliminé cette cause d'erreur par le procédé suivant :

Pour chasser l'acide carbonique qui pourrait se trouver dans le vin, il chauffe 10 centimètres cubes du liquide à analyser très-peu de temps dans une capsule de porcelaine; il ajoute ensuite 10 à 20 centimètres d'eau de baryte, exactement titrée, et le tout est évaporé au bain-marie. Le résidu forme une masse fortement fissurée qui peut être séchée à 110 degrés jusqu'à poids constant.

Pour la calcination du résidu, il faut observer :

1° Qu'une partie de l'eau de baryte a été saturée par les acides renfermés dans le vin; la proportion est déterminée par titration directe du vin;

2° Une autre partie de la baryte s'est combinée sous forme de BaO, avec l'extrait du vin, et forme une combinaison moléculaire déjà décomposée par l'eau. Pour doser la quantité de baryte ainsi combinée, on dissout l'extrait dans de l'eau, et, dans la solution, on titre la baryte; le poids de cette dernière, calculée comme BaO, est soustrait du poids total du résidu;

3° Enfin, le reste de la baryte s'est transformé à l'air en carbonate de baryte; on trouve la proportion de ce dernier en déduisant le poids de la baryte trouvé dans 1° et 2° du nombre de centimètres cubes de la solution normale ajoutée au début. Cette quantité est calculée en carbonate de baryte qu'on déduit du poids du résidu.

## Sur l'amidon soluble.

Par M. Zulkowsky.

M. Zulkowsky (1) a trouvé que l'*amidon se dissolvait facilement dans la glycérine* et *se transformait dans ces conditions en amidon soluble*. En dissolvant 60 grammes d'amidon pulvérisé dans 1 kilogramme de glycérine, les grains d'amidon se gonflent d'abord jusqu'à 150 degrés, la masse s'épaissit de plus en plus. A partir de cette température, elle se liquéfie; à 170 degrés, elle est tout à fait liquide; à 190 degrés, presque tout l'amidon est transformé en modification soluble, on verse dans l'eau et l'on sépare par filtration la partie insoluble. Des différentes sortes d'amidon, la fécule se transforme le plus facilement.

## Sur l'anhydride diphénique.

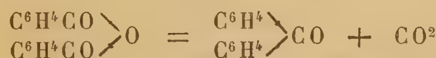
Par MM. Græbe et Mensching.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1302.)

Anschutz a déjà obtenu cet anhydride par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide diphénique; les auteurs l'ont encore préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide diphénique, en même temps que du diphénylène acétone. En distillant de l'acide diphénique, il se forme de l'anhydride à côté de produits de décomposition, parmi lesquels on a caractérisé du diphényle.

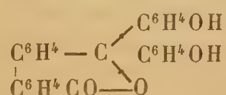
Le mode de préparation le plus facile consiste à traiter l'acide diphénique par de l'acide sulfurique concentré; on ajoute assez d'acide pour former une pâte épaisse et l'on chauffe à 120 degrés; lorsque tout s'est dissous, on verse dans l'eau; l'anhydride qui se précipite est recristallisé de l'alcool, il forme de petites aiguilles jaunes, fusibles à 120 degrés.

En distillant cet anhydride, il se décompose partiellement en diphénylène acétone, d'après l'équation :



$$\begin{matrix} C^6H^4CO \\ C^6H^4CO \end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!CO + CO^2$$

L'anhydride donne, lorsqu'on le chauffe avec du phénol et du chlorure d'étain, un corps analogue au phénolphtaléine de M. Bæyer; c'est un corps cristallin, rouge, se dissolvant avec une coloration rouge dans les alcalis; il a la formule de composition :



(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1395.

Avec la résorcine, on obtient un composé qui se dissout dans les alcalis avec une coloration brune et qui a une grande analogie avec la fluorescéine, mais possédant une fluorescence bien moindre. Avec le brome, li se forme des produits de substitution, mais ne possédant pas de pouvoir colorant.

En chauffant molécules égales d'anhydride diphénique et de perchlorure de phosphore, il y a réaction énergique ; le produit de la réaction est distillé et traité de nouveau avec du chlorure de phosphore ; on obtient un produit de substitution chloré ayant la formule $C^{28}H^{16}Cl^{2}O^{5}$, qui, cristallisé de l'essence de pétrole, fond à 128 degrés.

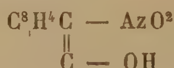
---

## Sur le camphre bromonitré, nitré et amidé.

Par M. Hugo Schiff.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1412.)

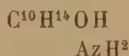
En chauffant le camphre bromé durant plusieurs heures au bain de sable avec 4 parties d'acide azotique, il se dégage du brome, de l'azote, et il se forme, à côté d'acide camphorique, un beau corps cristallisé presque insoluble dans l'alcool froid, fusible à 104-105 degrés, et qui a la composition du camphre bromonitré $C^{10}H^{14}BrAzO^{3}$. Il est neutre, ne se dissout pas dans les acides et dans les alcalis. Chauffé seul ou avec de l'acide sulfurique, il se décompose avec dégagement de brome et d'oxydes d'azote. Lorsqu'on traite ce corps par de la potasse alcoolique, il se sépare une huile jaune qui se solidifie lentement. Cette nouvelle substance, après purification, fond à 83 degrés ; elle possède les caractères des phénols et a pour formule $C^{10}H^{15}AzO^{3}$ ; c'est le camphre nitré. Il se forme encore par réduction du camphre bromonitré en solution éthérée, avec de l'acide sulfurique dilué et du zinc. M. Schiff lui attribue la formule de constitution :


$$\begin{array}{l} C^{8}H^{4}C - AzO^{2} \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; C - OH \end{array}$$

Chauffé avec de l'acide azotique, on obtient de l'acide camphorique, avec un mélange azoto-sulfurique de l'anhydride camphorique, fusible à 216 degrés.

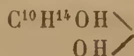
Le camphre mononitré, chauffé au bain de sable dans un courant de vapeur d'eau, se transforme complétement en acide et en anhydride camphorique, ainsi qu'en ammoniaque.

Dissous dans de la soude caustique et en ajoutant de l'amalgame de sodium, il se sépare, à la surface, une huile qui distille à 246 degrés et se prend par solidification en une masse résineuse ; c'est le camphre amidé :


$$\begin{array}{l} C^{10}H^{14}OH \\ \quad\quad\;\; AzH^{2} \end{array}$$

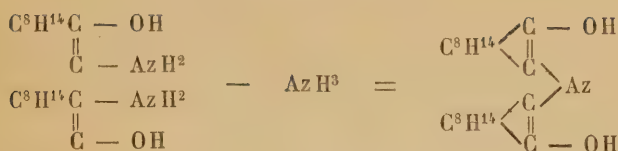
Le chlorhydrate cristallise en belles aiguilles blanches, le sel double de platine $(C^{10}H^{17}AzOHCl)^{2}PtCl^{4}$ forme de beaux cristaux, facilement solubles dans l'alcool chaud.

Le camphre amidé, traité par l'acide azoteux en solution aqueuse, donne, à côté d'une assez forte proportion d'acide camphorique, de l'oxycamphre, volatil avec la vapeur d'eau ; il est bien cristallisé, fusible à 154 degrés et possédant la composition :

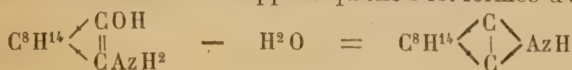

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{14}OH \diagdown \\ \quad\quad\;\; OH \diagup \end{array}$$

cet oxycamphre est différent des trois autres connus.

Le camphre amidé, exposé à l'air, perd lentement de l'ammoniaque, lorsque la décomposition est complète ; le produit final est formé d'une base et d'un corps neutre qui se forment encore en distillant une solution du chlorhydrate du camphre amidé avec de la vapeur d'eau. Il passe à la distillation un corps cristallisant en longues aiguilles jaunes, insoluble dans les acides et fusible à 160 degrés, qui a pour formule : $C^{20}H^{31}AzO^{2}$, et qui s'est probablement formé d'après l'équation :



La solution qui reste après avoir distillé avec la vapeur d'eau est additionnée de potasse, il se précipite une huile se solidifiant bientôt et possédant une odeur de coniine; elle a pour formule $C^{10}H^{15}Az$. M. Schiff suppose qu'elle s'est formée d'après l'équation :



## Action du chlorure de zinc sur le camphre bromé.

Par M. Schiff.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1407.)

En chauffant un mélange de chlorure de zinc et de camphre bromé au bain d'huile à 150-160 degrés, il se dégage de l'acide bromhydrique, le produit de la réaction est distillé, et on obtient un mélange d'un carbure et d'un phénol qui se laissent séparer par la potasse.

Le carbure bout à 137 degrés; il possède, à 4 degrés, la densité de 0.7936 et a pour formule $C^8H^{16}$; c'est un hexahydroxylène différent de celui de M. Wreden, obtenu du xylène et de l'acide camphorique. Traité par de l'acide azotosulfurique, à 127 degrés, il donne du trinitroparaxylène.

Le phénol forme un liquide incolore et épais; il bout à 231-233 degrés et a, à + 4 degrés, une densité de 1.0101; c'est du thymol identique avec celui obtenu par M. Kekulé, par l'action de l'iode sur le camphre et qui s'est formé d'après l'équation :

$$C^{10}H^{15}BrO \;-\; HBr \;=\; C^{10}H^{14}O$$

## Sur les dérivés nitrés de l'acide diphényle mono et disulfurique.

Par MM. Gabriel et Dambergis.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1408.)

Le paranitrodiphényle, préparé d'après la méthode de M. Osten, en traitant le diphényle, dissous dans de l'acide acétique, par de l'acide azotique, est dissous dans le double de son volume d'acide sulfurique concentré, on verse dans l'eau et l'on ajoute à la solution du sulfate de cuivre. Le nitrodiphénylsulfonate de cuivre se précipite, il est décomposé par l'ébullition avec du carbonate de soude, et le sel de soude $C^{12}H^8AzO^2SO^3Na$ cristallise par refroidissement de la solution en petites lamelles brillantes.

Le sel de soude, traité par du perchlorure de phosphore, donne du nitrodiphénylsulfochlorure $C^{12}H^8AzO^2SO^2Cl$, aiguilles fusibles à 178 degrés, et ce dernier, avec de l'ammoniaque alcoolique, se transforme en nitrodiphénylsulfamide $C^{12}H^8AzO^2SO^2Az$, fusible à 228 degrés.

Le nitrodiphénylsulfochlorure se forme encore en dissolvant le diphénylmonosulfochlorure, fusible à 115 degrés, dans de l'acide azotique fumant. En faisant bouillir l'acide paradiphénylparasulfonique avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'amidodiphénylmercaptan $AzH^2C^6H^4 - C^6H^4SH$, dont le chlorhydrate forme des lamelles brillantes.

Le diphényldisulfochlorure, fusible à 203 degrés, donne par réduction, selon la température, un dérivé mono ou binitré. On dissout une partie de dinitrosulfochlorure dans dix fois son poids d'acide azotique fumant, on ajoute 10 parties d'acide sulfurique fumant. En ayant soin que la température ne monte pas au-dessus de 60 degrés, on obtient

le mononitrodiphényldisulfochlorure $C^{12}H^7AzO^2(SO^2Cl)^2$. En chauffant, par contre, à 90-95 degrés, il se forme du dinitrodiphényldisulfochlorure $C^{12}H^6(AzO^2)^2(SC^2Cl)^2$.

Le produit de la réaction est versé dans l'eau froide, le précipité est lavé et recristallisé de l'acide acétique; on obtient des cristaux brillants, jaunes; le dérivé mononitré fond à 130 degrés, le dinitrodiphényldisulfochlorure fond à 166 degrés.

Le mononitrodisulfochlorure réduit par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique se dissout par une ébullition prolongée; par le refroidissement, il cristallise de longues aiguilles soyeuses, qu'on fait bouillir avec de l'eau; il se précipite une masse jaune qu'on extrait avec de l'alcool; par dilution, il se sépare de longues aiguilles fusibles à 153 degrés; c'est l'amidodiphényldisulfhydrate :

$$HS — C^6H^4C^6H^3SH.AzH^2$$

Par réduction du dinitrodiphényldisulfochlorure au moyen de l'étain et l'acide chlorhydrique, les auteurs ne purent obtenir de produit de réduction privé d'étain.

---

## Notice sur la térébenthine de Chio.

La térébenthine de Chio est une résine liquide, fournie par le *Pistacia terebinthus* (famille des térébenthacées. Juss.). Cet arbre, généralement d'assez grandes dimensions, croît dans la plupart des contrées de l'Europe méridionale et principalement dans les îles de l'Archipel grec. Le genre *P. cabulica*, que l'on rencontre dans le Beloudgistan et dans l'Afghanistan, et le *P. atlantica* de l'Afrique septentrionale ne seraient que des variétés du *P. terebinthus*. Petit arbrisseau dans le Languedoc et la Provence, où on le trouve sur quelques points épars, la térébinthe acquiert des dimensions considérables en Palestine.

Son nom hébreu est *allah*, mot qui a été rendu par chêne, térébinthe, tilleul, orme et même platane. Le sens primitif du mot *allah* est force, ce qui a fait penser à quelques-uns qu'il désignait en général un arbre puissant, et plus spécialement le chêne et la térébinthe. Mais le chêne a un nom différent, *allon*, et, de plus, en Palestine, le chêne n'est pas un arbre puissant; on ne saurait donc hésiter à restreindre le terme *allah* à la térébinthe.

Le docteur Robinson a donné une bonne description de cet arbre, tel qu'il existe actuellement en Palestine. Ce voyageur a vu dans ce pays une térébinthe immense, le plus grand arbre qu'il ait observé dans toute la contrée; il désigne avec précision l'endroit où il a aperçu ce spécimen remarquable : c'est au point où se croisent deux routes menant, l'une de Gaza à Jérusalem, l'autre de Hebron à Ramleh; ce point de rencontre se trouve à mi-chemin environ entre les deux dernières villes.

« Ce genre, dit Robinson, est évidemment la térébinthe de l'ancien Testament, et c'est sous l'ombre d'un tel arbre qu'Abraham a planté sa tente à Mamra. La térébinthe (en arabe, *but'm*) n'est pas toujours verte; ses feuilles, petites, pennées et lancéolées, tombent chaque automne. Ses fleurs sont petites et portent de petites baies ovales, qui pendent en grappes de 5 à 8 centimètres de longueur, très-semblables à des grappes de raisin. En faisant une incision dans le tronc de l'arbre, il s'en écoule, dit-on, une sorte de baume transparent, qui est une térébenthine d'une espèce particulière, pure et très-fine, d'une odeur agréable rappelant celle du citron ou du jasmin, d'une saveur douce, et durcissant lentement en une gomme transparente. En Palestine, on ne paraît rien savoir aujourd'hui de ce produit du *but'm*. »

En Palestine et dans les pays environnants, la térébinthe est un arbre vénéré comme le chêne dans les contrées du nord. Elle y est très-vivace et atteint une hauteur de 10 à 12 mètres.

Le suc résineux est exsudé par l'écorce. Il est sécrété par des cellules spéciales, exactement comme la résine du *P. lentiscus*. L'exsudation a lieu spontanément dans une certaine mesure; mais elle est plus abondante lorsqu'on incise le tronc et les branches. Une grande

térébinthe en donne 200 à 300 grammes par an. La récolte dure de la fin de juillet à octobre.

En 1701, lorsque Tournefort visitait l'île de Chio, on y récoltait à peine 300 okes (1 oke = 1kgr 279) de térébenthine. Un siècle plus tard, Ollivier constatait une production moyenne de 200 okes. Le commerce de cette térébenthine est presque tout entier entre les mains des Juifs, qui, en général, font le trafic des gommes dans l'empire turc.

En Grèce, la térébenthine de Chio est employée quelquefois pour aromatiser les cordiaux; on l'ajoute aussi au vin, comme la résine de lentisque.

La térébenthine de Chio, telle qu'on la trouve dans le commerce, est une gomme solide; elle devient cassante par l'exposition à l'air; sa couleur est d'un vert jaunâtre; elle est composée d'une résine et d'une huile volatile. Elle est très-rare dans le commerce de l'Occident, où on lui substitue ordinairement la résine des conifères. Le docteur Pereira dit qu'elle a une odeur qui ressemble un peu à celle du fenouil. Par la conservation, son odeur devient moins agréable. Elle est soluble dans l'alcool rectifié, l'alcool amylique, l'acide acétique glacé, la benzine ou l'acétone et l'éther pur; toutes ces solutions sont légèrement fluorescentes. La solution alcoolique rougit la teinture de tournesol; sa saveur n'est ni amère ni âcre.

La térébenthine de Chio était connue des anciens; c'est le *termintos* de Théophraste.

Dioscoride d'Anazabra, en Sicile, qui écrivait, en 77 ou 78 de l'ère chrétienne, son grand ouvrage sur la *Matière médicale,* la décrit comme une sorte de mastic fin :

« Il y a aussi, dit-il, une résine dans le lentisque (*Pistacia lentiscus*), appelée lentiscine ou mastic. On l'ajoute aux dentifrices et aux liniments pour le visage. La meilleure et la plus abondante vient de l'île de Chio. Elle ressemble à la cire de Tyrrhène par sa couleur; elle est volumineuse, fragile et odorante. Il y en a une verte; mais elle est moins utile. »

Même du temps de Dioscoride, on paraît déjà avoir éprouvé le besoin de la mélanger, car cet auteur dit qu'on y mêlait de l'encens et des térébenthines de sapin.

Dans le chapitre IX du livre I, il parle d'une autre substance, mais que sir R. Christisan considère comme identique avec celle que l'on nomme actuellement térébenthine de Chio. Il s'exprime ainsi :

« Les noyaux du fruit sont comestibles; mais ils ont un goût désagréable. Le fruit lui-même agit comme diurétique et est employé, dans du vin, dans les maladies des articulations des doigts. La résine de cet arbre est importée de l'Arabie Pétrée; mais il croît aussi en Judée, en Syrie, dans l'île de Chypre, la Lydie et les îles Cyclades. Cette résine est de beaucoup supérieure à toutes les autres; viennent ensuite le mastic, les résines de pin et de mélèze (térébenthine); après celles-ci, on trouve la résine de sapin. Elle est très-efficace contre la toux et la consomption. On la donne pure ou mélangée avec du miel. »

L'auteur donne la liste de plusieurs autres maladies contre lesquelles elle était employée à cette époque.

La térébenthine de Chio n'a été connue jusqu'à présent en Angleterre que comme une curiosité botanique. L'attention du monde médical vient d'être attirée sur elle par le professeur Clay, du *Queen's Hospital* de Birmingham, qui la recommande comme un remède contre le cancer utérin. Pour les détails purement médicaux, nous renvoyons le lecteur au *Lancet* du 27 mars 1880, dont nous allons donner un extrait.

---

## Cancer ; emploi de la térébenthine de Chio.

Voici un nouveau remède du cancer facile à employer; c'est la térébenthine de Chio préconisée par le docteur John Clay, de Birmingham. Il l'a employée surtout dans le cancer des organes génitaux de la femme.

Une vieille femme avait un col de l'utérus profondément creusé par un cancer; hémorrhagies fréquentes et cachexie marquée.

35 centigrammes de térébenthine de Chio et 20 centigrammes de fleur de soufre lui furent donnés en deux pilules toutes les quatre heures. Le quatrième jour, la malade se

sentait en meilleur état, accusant toutefois un écoulement très-abondant. Le vagin contenait une sorte de liquide compact, durci, et, le douzième jour, cette masse avait été rejetée.

Dès la douzième semaine, les parties avaient complétement changé d'aspect et étaient cicatrisées et mamelonnées.

Chez une autre femme, le cancer avait disparu en quatre semaines, et elle fut revue au bout de quatre mois.

Ici, au bout d'un certain temps, les pilules furent remplacées par la mixture :

| | |
|---|---|
| Térébenthine de Chio............... | 8 grammes. |
| Éther............................. | 30 — |
| Solution de gomme adragante....... | 120 — |
| Sirop simple...................... | 20 — |
| Fleur de soufre................... | 2gr.40 |
| Eau............................... | 100 grammes. |

A prendre 30 grammes trois fois par jour.

Chez une autre femme de trente-deux ans, renvoyée comme incurable, un cancer de la lèvre postérieure du col disparut rapidement.

Des cancers d'autres régions paraissent être influencés fort heureusement aussi par le traitement à la térébenthine. Mais la térébenthine de Venise et la térébenthine de Strasbourg n'ont pas produit les mêmes résultats favorables que la térébenthine de Chio.

M. Clay termine sa rélation en disant :

« Je juge, d'après mon expérience, que cette térébenthine agit comme un poison sur le néoplasme. »

## La cure du raisin.

Par M. le docteur E. Decaisne.

La nature s'est signalée dans la formation du raisin. Quelles variétés dans sa grosseur, sa couleur, sa saveur, sa mollesse et sa dureté ! Ici, c'est le pourpre, le rose ; là, le blanc, le noir. Il y a de grosses grappes ; il y en a de petites, de rondes, d'ovales. Il y a du raisin dont la peau est dure, comme celui d'Afrique et des autres pays chauds, et dont le goût est cependant délicieux ; d'autres ont la peau tendre, comme presque tout le raisin du nord de la France.

Le raisin présente aussi des variétés très-remarquables dans la nature de son suc, toujours fort abondant, tantôt acidulé, tantôt sucré, tantôt même aromatique. Sa pulpe est ordinairement molle et tendre ; elle est quelquefois ferme et légèrement cassante, comme dans le verjus et quelques espèces de muscat, dans le raisin-cornichon d'Italie, ainsi que dans plusieurs variétés que l'on cultive dans la partie méridionale de l'Espagne.

Pour donner une idée des variétés de raisin, il nous suffira de dire qu'on en compte, en France seulement, près de cinquante, depuis le *barbarossa* jusqu'au *pineau* de Bourgogne, depuis le *bordelais* jusqu'au *chasselas* de Fontainebleau.

Tout le monde sait que les raisins de vigne n'agissent pas sur nos organes comme les raisins cultivés en espalier. Quand on mange une certaine quantité de la vendange qui se récolte au-dessus de la Loire, on s'expose à la diarrhée ; celle du Midi a un résultat opposé : elle enivre quelquefois et donne une ivresse plus pénible que le vin. Les raisins de treille, le chasselas, le frantanthal, le muscat, le pineau, l'olivette, le jouanen, le cromier, le madeleine, le malvoisie, le terret, le cornichon n'ont point ces inconvénients. Quant aux raisins verts, ils peuvent causer des diarrhées, des dysentéries et maints autres accidents. Mais le bon raisin bien mûr est de tous les fruits le plus inoffensif, le plus sain : il est rafraîchissant et légèrement laxatif ; il convient à tout âge et à tout tempérament.

C'est ce fruit délicieux, juste orgueil de nos tables et la source de tant de jouissances, qu'on a transformé en un médicament, comme le jus d'herbes et le petit lait. Oui, il y a des gens, des médecins, qui ont comparé le raisin et le petit lait et les ont mis tous les deux sur le même rang que les eaux minérales. Les médecins allemands, — c'est de la nuageuse Allemagne que nous vient cette invention, — ont assimilé le petit lait et le suc de raisin en montrant chez les deux l'existence du sucre, la forte proportion de matériaux salins, parmi lesquels figurent les phosphates et le chlorure de sodium ; ils ont aussi signalé la présence des éléments azotés. Eh bien ! n'en déplaise aux Allemands, malgré toutes les analyses chimiques, le sucre de lait et le sucre de raisin ne sont pas des corps identiques, le sérum du petit lait ne ressemble pas au suc à la fois acide et sucré du raisin.

Les sels du raisin ne sont pas ceux du petit lait, et les effets produits sur l'homme sain ressemblent-ils, en vérité, à ceux qu'entraîne l'emploi du raisin consommé en grande quantité ? Qui ne sait que le petit lait, après des effets légèrement purgatifs ou diurétiques, produit sur les humeurs de l'économie et le sang une altération qui touche de bien près à l'appauvrissement ? Car, il ne faut pas l'oublier, le petit lait, s'il est un aliment, est un aliment bien médiocre et incapable à lui seul de soutenir l'organisme. Le raisin, au contraire, peut faire la base presque exclusive de l'alimentation ; il peut même amener de l'embonpoint.

Quoi qu'il en soit, depuis une quarantaine d'années, on a eu l'idée de se servir du raisin comme traitement seul et unique de certaines maladies. L'idée n'est pas absolument neuve, car, de tout temps, on a employé la diète végétale dans le but de guérir. Sans remonter aux Pythagoriciens, qui se nourrissaient à peu près exclusivement de fruits, dans les temps modernes, nous trouvons Linnée, qui prétendait que les fraises guérissaient la goutte ; Forestus, qui traitait les dartres invétérées par les nèfles. Van Swieten rapporte des cas de guérison de la folie et de la phthisie par les cerises. Hoffmann et Richter disent avoir guéri cette dernière maladie par l'association des cerises, des mûres et des fraises.

Berger obtint, dit-il, le même succès par l'usage du suc de concombre. On trouve dans le *Traité de la phthisie pulmonaire*, de Baumès, l'histoire d'une jeune fille phthisique guérie par un régime composé exclusivement de pain et de raisins secs. Les anciens faisaient aussi grand cas des dattes en thérapeutique. Avons-nous besoin de dire que des erreurs grossières de diagnostic peuvent seules expliquer ces guérisons merveilleuses qui ont sans doute donné l'idée des cures de raisin ?

Les localités de la Suisse où se font les cures de raisin sont situées sur les bords du lac de Genève. Les coteaux plantés de vignes de Veytaux, Montreux, Aigle, et particulièrement Vevey, fournissent d'excellent raisin. C'est là que, pendant toute la saison où ce fruit est en maturité, se rendent les malades. Leur séjour se prolonge même après les vendanges, à une époque assez avancée de l'automne. L'époque de l'année la plus favorable pour le traitement est l'arrière-saison, le milieu ou la fin d'octobre. A ce moment, le raisin est parfaitement mûr ; l'air est plus frais, plus pur ; les malades sont moins exposés à l'ardeur du soleil en se rendant dans les vignobles, et les promenades sont plus faciles, en raison de la température.

Ajoutons aussi que les endroits préférés pour ces cures spéciales sont bien choisis pour la pureté de l'air et leur exposition qui les met à l'abri des brusques refroidissements de la température.

Interlaken a aussi ses cures de raisin. On envoie chercher les raisins vers le midi de la Suisse ; mais, devançant l'époque de la maturité des cépages du pays, cette station n'hésite pas à faire venir du midi de la France cette primeur qu'elle offre à ses hôtes comme des produits de la Suisse.

Voyons maintenant, avec les auteurs qui ont écrit sur ce sujet depuis une vingtaine d'années, en quoi consiste le traitement par le raisin.

La cure, telle qu'elle est comprise en Suisse et en Allemagne, consiste à faire du raisin la base de l'alimentation pendant un intervalle de temps de deux à cinq ou six semaines. La cure peut être ou forte ou douce.

Dans la cure forte, voici comment les choses se passent :

Le malade se lève de très-bon matin et, après avoir avalé un grand verre d'eau fraîche, il se rend, si la chose lui est possible, dans l'enclos, où il mange, sur le pied et encore humide de la rosée matinale, une livre ou deux de raisin, sans pain, s'il peut les supporter; avec un petit pain blanc de 15 à 60 grammes si son estomac se montre difficile pour cette nourriture. A la suite de ce repas, le malade, suivant les circonstances, est soumis à des frictions générales, ou bien encore il prend un bain, ou bien, enfin, il se livre à des exercices gymnastiques, ou seulement il fait une promenade à pied. A onze heures du matin, nouveau repas composé de trois à quatre livres de raisin; nouvelle promenade et, à deux heures, un repas frugal composé principalement de végétaux et du raisin au dessert. Dans l'après-midi, nouveau repas au raisin, de deux à quatre livres. Enfin, au moment de se coucher, de une à trois livres de raisin avec quelques aliments peu substantiels.

Le traitement doux ne diffère du précédent que par la quantité moindre de raisin dont le malade fait usage et que l'on réduit, suivant les cas, à la moitié, au tiers ou au quart; on permet, de plus, un peu de viande pas trop grasse, au repas du milieu du jour, et une tasse de café ou de chocolat le matin.

Dans ces deux cas, on insiste beaucoup sur le régime : interdiction complète du lait et des aliments lactés, de toutes les viandes grasses, des œufs, des légumes et de tout autre fruit que le raisin; emploi régulier de la journée; modération dans le boire et le manger; pas d'excès d'aucune espèce; bains fréquents. La cure terminée, les malades doivent continuer le même genre de vie pendant plusieurs semaines, huit ou dix, ce qui constitue ce que les Allemands appellent l'*arrière-cure* ou *nachcur*.

Est-il besoin de dire que le raisin que l'on emploie pour la cure doit être arrivé à maturité parfaite, car le raisin mûr seul contient une grande proportion de sucre, très-faible, au contraire, dans le raisin non encore arrivé à maturité. Quant à l'espèce de raisin choisie pour la cure, elle varie suivant les pays : c'est le chasselas dans la plus grande partie de l'Allemagne et de la Suisse; c'est le muscat dans les pays méridionaux.

Le suc de raisin varie suivant une foule de circonstances de climat, de sol, de maturité et d'après les cépages; cependant, on peut regarder comme représentant la moyenne exacte de compensation l'analyse suivante du docteur Heft :

| | |
|---|---|
| Eau | 80 |
| Matériaux solides | 20 |

ainsi décomposés :

| | |
|---|---|
| Sucre | 13.00 |
| Albumine | 1.50 |
| Acides libres | 1.00 |
| Sels | 4.00 |
| TOTAL | 19.50 |

C'est en vertu de cette analyse qu'on a appliqué à la cure du raisin la même théorie qu'à celle du petit lait.

La maladie sur laquelle la vertu du raisin s'exerce de la manière la plus éclatante, selon certains médecins, est la diarrhée, même la diarrhée la plus grave. Mais cela est bien vague, car la diarrhée n'est pas une maladie, mais seulement le symptôme de certaines maladies. Avec le docteur Aran, j'accorde que la cure du raisin a pu réussir contre des diarrhées rebelles, parce que le raisin est un aliment d'une digestion facile et ne fournissant presque aucun résidu intestinal. L'intestin, dans ce cas, mis au repos, peut guérir, d'autant plus que les malades se trouvent placés dans des conditions hygiéniques toutes nouvelles et favorables à leur rétablissement. Dans tous les cas, la saison du raisin étant rès-courte, vous n'avez pas là à la disposition des malades une ressource persistante, et cette vertu capitale doit s'exercer rarement.

Les Allemands vantent la cure du raisin surtout contre la pléthore abdominale. J'avoue que je ne sais pas bien au juste ce que c'est que cette pléthore dont nous parlent à tout

propos nos confrères d'outre-Rhin. Tout ce que nous admettons avec Aran, c'est que les grands mangeurs obèses ou ceux qui ont une tendance à l'obésité, soumis à un régime sévère, peuvent revenir à un état de santé plus ou moins parfait, comme les goutteux, que l'on soumet à l'abstinence et à l'exercice du corps.

On a préconisé la cure du raisin comme très-utile dans la prédisposition à la phthisie pulmonaire, on l'a même vantée dans la période de ramollissement des tubercules, ce qui n'empêche pas les partisans eux-mêmes de la cure du raisin d'attribuer à son emploi prolongé des palpitations de cœur, des hémorrhagies nasales et même des hémoptysies. Malgré tous les raisonnements plus ou moins scientifiques que les médecins allemands et quelques médecins français emploient pour justifier la cure du raisin dans la phthisie, nous pensons que c'est là une pratique aussi absurde que de l'appliquer aux convalescents, aux anémiques, aux chlorotiques, aux maladies des femmes, aux scrofules, aux affections névropathiques, etc. Tous les arguments chimiques n'ont ici pour nous aucune valeur.

Est-ce à dire que nous nions que des malades aient trouvé du soulagement dans quelques-unes de ces affections en allant passer un mois ou deux dans les excellentes stations où se fait la cure du raisin? Non, certainement; mais ce n'est pas au raisin, mais à la pureté de l'air, à la beauté du climat, à l'exercice en plein air, au changement de régime que les malades doivent leur guérison plus ou moins durable. Comme le dit Aran, la question serait pourtant bien facile à juger. Il faudrait soumettre un certain nombre de malades à cette alimentation spéciale dans un lieu quelconque, et c'est ce qu'on n'a pas fait. En somme, nous ne voyons guère dans la cure du raisin qu'une affaire de mode que la mode peut renverser au premier jour.

---

## OBSERVATIONS SUR LE DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA CHAUX SODÉE

Par M. Gassend,
Directeur de la Station agronomique de Seine-et-Marne,
Et M. Quantin,
Préparateur.

---

Le dosage de l'azote par la chaux sodée est une des opérations qui se présentent le plus fréquemment dans les laboratoires de chimie agricole. Généralement, les résultats sont assez concordants, mais on observe parfois, entre deux analyses faites sur une même matière, des écarts considérables. Si ces deux analyses sont faites dans le même laboratoire, d'habitude on refait l'analyse une troisième fois, et si l'on retombe alors sur un des chiffres déjà trouvés, on en conclut que celui-ci est exact.

Il peut arriver, ainsi que j'espère le démontrer plus loin, que les deux analyses concordantes soient précisément les deux mauvaises, et que le chiffre abandonné comme faux soit précisément le seul exact. En outre, nous avons souvent remarqué entre les analyses faites par deux chimistes différents, un écart tellement constant, qu'on peut, en ajoutant au chiffre trouvé par un des chimistes un certain nombre ou en le retranchant, savoir d'avance très-approximativement ce que l'autre trouvera.

Après avoir étudié chacune des phases de l'analyse, nous avons reconnu que les causes d'erreurs tenaient : 1° au poids de la matière employée pour l'analyse et à sa richesse en azote; 2° à la longueur du tube; 3° à la durée de la combustion, ces deux derniers facteurs agissant dans le même sens.

L'ammoniaque qui préexistait dans la matière soumise à l'analyse ou celle qui a pris naissance par l'action de la chaux sodée sur la matière organique azotée, en passant sur la chaux sodée chauffée au rouge, se décompose en azote et hydrogène; on conçoit donc que si le dégagement des bulles a lieu lentement, ou si le tube a une longueur trop considérable, une fraction plus ou moins grande de l'ammoniaque puisse se décomposer et

qu'on n'obtienne ainsi qu'un titre en azote bien inférieur au titre réel; c'est ce qui ressort clairement des exemples suivants :

Les analyses (*a*), (*b*) et (*c*) ont été faites sur trois échantillons de sang desséché, et sur 0gr.5 chaque fois; la durée de la combustion seule a varié.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (*a*) | Durée de la combustion...... | 1h.45m | Azote trouvé....... | 11.944 pour 100. |
| | — — ...... | 0h.25m | — ....... | 12.840 — |
| | | | Différence en plus, en faveur de la 2e analyse. | 0.896 pour 100. |
| (*b*) | Durée de la combustion...... | 1h.30m | Azote trouvé....... | 10.61 pour 100. |
| | — ...... | 0h.30m | — ....... | 11.66 — |
| | | | Différence en plus, en faveur de la 2e analyse. | 1.05 pour 100. |
| (*c*) | Durée de la combustion...... | 0h.40m | Azote trouvé....... | 10.68 pour 100. |
| | — — ...... | 0h.15m | — ....... | 11.10 — |
| | | | Différence en plus, en faveur de la 2e analyse. | 0.42 pour 100. |

On voit donc qu'en prolongeant le temps de la combustion, les quantités d'azote trouvées sont bien inférieures à ce qu'elles devraient être.

Dans l'exemple (*b*), le dégagement a été tumultueux, toute la longueur du tube ayant été chauffée à la fois, et pourtant toute l'ammoniaque a été absorbée, ainsi que le montrait le tube témoin que nous avions ajouté à l'appareil; d'une autre part, un tampon d'amiante de 8 centimètres de longueur empêchait la chaux sodée d'être entraînée par le gaz et de figurer plus tard comme ammoniaque dans le titrage de la liqueur.

Mais l'absorption n'est aussi complète qu'à la condition que l'ammoniaque ne soit pas en quantité suffisante pour saturer plus de la moitié de l'acide mis dans le tube à trois boules.

Dans les expériences précédentes, j'ai, en effet, opéré sur 0gr.5 de matière. Si j'avais opéré sur 1 gramme, l'absorption n'aurait plus eu lieu pour les dernières portions de l'ammoniaque, car l'acide titré absorbe l'ammoniaque très-énergiquement au début; mais, lorsqu'il est saturé à moitié, le dégagement des bulles doit être très-lent, autrement l'absorption n'a pas lieu et l'ammoniaque se dégage à l'extrémité du tube; mais, en ralentissant ainsi le dégagement, on tombe dans le cas précédent, également nuisible.

Dans les expériences (*d*), (*e*) et (*f*), le titre de la liqueur d'acide sulfurique étant 0.143 et la durée de la combustion étant de une heure environ, on a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| (*d*) | En opérant sur 1 gramme.............. | 8.50 pour 100, |
| | — 1/2 — .............. | 10.57 — |
| (*e*) | En opérant sur 1 gramme.............. | 8.54 pour 100. |
| | — 1/2 — .............. | 10.74 — |

Dans ces expériences, le dégagement des bulles a été très-lent, mais encore trop rapide, cependant, pour permettre à l'ammoniaque d'être absorbée en totalité.

En opérant sur un échantillon d'un faible titre, toute l'ammoniaque est bien absorbée, ainsi que le montre l'expérience (*f*).

| | | |
|---|---|---|
| (*f*) | En brûlant 1 gramme de matière en 20 minutes, on a trouvé. | 2.243 pour 100 d'azote. |
| | — 1/2 — 35 — | 2.306 — |
| | Différence........... | 0.063 pour 100 seulement. |

Nous avons dit, en commençant, que deux analyses concordantes sur trois pouvaient précisément être les deux mauvaises. C'est, en effet, ce qui arrive, car les causes d'erreurs que nous avons signalées agissent d'une façon pour ainsi dire proportionnelle à la durée de la combustion et à la richesse de l'échantillon, et si, sur trois analyses (les tubes ayant été chargés de la même façon par le chimiste), deux combustions ont duré de cinquante à cinquante-cinq minutes environ, et la troisième vingt-cinq à trente minutes seulement,

les deux premiers résultats seront parfaitement concordants, et c'est, en effet, ce que démontre l'expérience (*g*) :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (*g*) Durée de la combustion...... | $0^h.55^m$ | Azote trouvé....... | 9.460 | pour 100. |
| — — ...... | $0^h.50^m$ | — ....... | 9.467 | — |
| — — ...... | $0^h.30^m$ | — ....... | 11.530 | — |
| La différence en plus, en faveur de la plus petite durée, est de. | | | 2 | pour 100 environ. |

Dans cet exemple, les deux premières analyses sont parfaitement concordantes, et la moyenne des deux titres (9.463) est cependant bien loin d'approcher de la vérité.

On voit, en résumé, par ce qui précède, que la quantité d'ammoniaque obtenue varie avec le temps de la combustion et la richesse de la matière à analyser, et que c'est à ces deux causes qu'il faut rattacher ces écarts que l'on observe parfois entre deux analyses faites par le même chimiste ou par deux chimistes différents, car je laisse de côté les erreurs dues à une pesée mal faite, à des pertes pendant le chargement du tube et à la reprise du titre de la liqueur acide, erreurs qu'un chimiste exercé peut toujours éviter.

Les nombreux essais que nous avons faits nous ont amené aux règles suivantes :

N'employer jamais qu'une quantité de matière telle que l'acide titré ne soit jamais saturé qu'à moitié par l'ammoniaque produite. Dans ces conditions, l'ammoniaque est toujours absorbée en totalité, quelle que soit la rapidité du dégagement; ne prendre qu'un tube de 40 centimètres de long, ce qui est toujours suffisant (1); mettre un tampon d'amiante de 3 à 4 centimètres, pour empêcher la chaux sodée d'être entraînée, et chauffer le tube assez rapidement pour que la durée de la combustion n'excède jamais trente minutes.

Lorsqu'on voudra vérifier une analyse, au lieu de mettre tous ses soins à obtenir un dégagement lent et régulier, il faudra, au contraire, opérer le plus rapidement possible; ce sera le seul moyen d'obtenir la totalité de l'azote contenu dans la matière soumise à l'analyse. (*Journal des stations agronomiques.*)

---

# PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

### Vernis euphorbe.

Il y a beaucoup à espérer des expériences déjà faites du vernis euphorbe pour en faire une couche protectrice du fer.

Il y a quelques années, à Natal, des ouvriers ont trouvé que si l'on coupe certaines plantes de la famille des Euphorbiacées, en se servant d'un outil de fer ou d'acier, on trouvait sur la lame de l'outil une couche de gomme très-adhérente. Une fois recouvert ainsi, le métal paraissait ne plus pouvoir se rouiller. On fit alors des essais pour voir si la gomme euphorbe ne pourrait pas habituellement servir à protéger les métaux.

Au sud de l'Afrique, on se mit à plonger dans l'eau de mer des lamelles de fer enduites de cette gomme; dans ce pays, la promptitude bien connue de la végétation exerce une action des plus délétères sur les vases recouverts de fer. Comme l'euphorbe peut être obtenu à Natal le long de la mer, on se trouvait bien placé pour avoir une idée exacte de sa puissance anti-corrosive. Les expériences, paraît-il, ont été des plus concluantes. Dans le but de confirmer ces heureux résultats, on a fait avec la gomme d'euphorbe une teinture, dissoute dans l'esprit de vin. Cette solution fut de suite appliquée aux quilles des navires et à d'autres surfaces métalliques.

Lorsque l'alcool s'évaporait, la gomme restait entièrement adhérente. Dans ces deux

(1) Pour le dosage de l'azote dans la terre arable, comme on opère généralement sur un échantillon de 10 grammes, la longueur du tube devra être portée à 50 centimètres. La combustion sera alors conduite très-rapidement, pour annuler l'action nuisible de cette plus grande longueur.

dernières années, on a fait à Chatam des essais sur cette préparation, et on a vu que le fer protégé par ce vernis restait intact, après avoir été soumis pendant longtemps à l'action corrosive de l'eau des docks. En Afrique, le vernis composé avec cette gomme a résisté aux ravages occasionnés par les fourmis blanches; ce résultat est probablement dû à son amertume. (*Scientific American.*)

---

## Nouvelle méthode pour doser l'acide arsénieux en présence de l'acide arsénique.

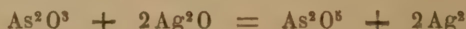
Par M. Léopold Mayer.

La réaction bien connue de l'acide arsénieux sur la solution ammoniacale du nitrate d'argent m'a servi de point de départ dans la recherche d'une méthode analytique commode pour doser l'acide arsénieux en présence de l'acide arsénique.

On opère souvent ce dosage en précipitant l'arsenic à l'état d'arséniate ammonio-magnésien, par une solution de magnésie; mais cette méthode n'est pas exempte d'erreurs, à cause de la solubilité de ce sel. Les procédés de Vohl et de Rose sont longs et compliqués.

Ma méthode repose sur le phénomène de décomposition suivant :

Lorsque, en outre de l'acide arsénieux, il n'y a dans la solution ammoniacale de nitrate d'argent aucune autre substance qui la réduise à la température de l'ébullition, la réduction a lieu d'après l'équation :



$$As^2O^3 + 2Ag^2O = As^2O^5 + 2Ag^2$$

Pour établir l'exactitude de cette égalité, on a pesé séparément plusieurs quantités d'acide arsénieux pur; on les a dissoutes dans l'ammoniaque, les unes seules, les autres en mélange avec de l'acide arsénique pur; puis on a ajouté à la forte solution ammoniacale un excès de nitrate d'argent. Après une ébullition prolongée (pendant une demi-heure), l'argent réduit s'est précipité sous la forme d'une poudre fine, que l'on a pu isoler par le filtre et peser.

Les quantités d'argent ainsi obtenues correspondaient rigoureusement à l'acide arsénieux employé (d'après l'équation ci-dessus), comme le montrent les analyses que nous donnons un peu plus loin et dont une partie a été exécutée par M. Gust. Weber.

L'argent réduit doit être dosé avec de l'ammoniaque chaude et de l'eau contenant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, comme on le fait dans la méthode d'Erdmann, « pour doser le sesquioxyde de fer coexistant avec l'oxyde en présence de matières organiques. »

Quelquefois une partie de l'argent se dépose, sous forme d'un miroir, sur les parois du vase de verre; dans ce cas, il suffit de dissoudre la petite quantité d'argent dans l'acide nitrique et de la précipiter à l'état de chlorure, que l'on ajoutera à la masse principale, car cette petite portion de chlorure est réduite à l'état d'argent métallique par la calcination du petit filtre sur des charbons.

Le dosage de l'acide arsénieux est, par ce moyen, extrêmement facile et sûr et peut être terminé en très-peu de temps.

Veut-on appliquer cette méthode à l'acide arsénieux coexistant avec l'acide arsénique, on fait bouillir dans la solution ammoniacale de nitrate d'argent pour déterminer l'acide arsénieux; celui-ci, après la réduction de l'argent, passe à l'état d'acide arsénique, on le dose ensemble avec l'acide arsénique primitif, dont on connaîtra ensuite la quantité par différence.

Il est superflu d'ajouter que l'on pourrait aussi doser l'acide arsénique par la méthode ci-dessus, après l'avoir préalablement réduit à l'état d'acide arsénieux.

*Analyses.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| N° 1. | $As^2O^3$ employé. | 0gr.4442 | Différence : — 0gr.0006 |
| | $As^2O^3$ trouvé... | 0gr.4436 | |
| | Ag trouvé : 0gr.9675. | | |
| N° 2. | $As^2O^3$ pris..... | 0gr.1587 | Différence : — 0gr.0004 |
| | $AsO^2$ trouvé... | 0gr.1583 | |
| | Ag trouvé : 0gr.3455. | | |
| N° 3. | $As^2O^3$ pris..... | 0gr.2005 | Différence : — 0gr.0008 |
| | $As^2O^3$ trouvé... | 0gr.1997 | |
| | Ag trouvé : 0gr.4357. | | |
| N° 4. | $As^2O^3$ pris..... | 0gr.1981 | Différence : — 0gr.0008 |
| | $As^2O^5$ pris..... | 0gr.9356 | |
| | $As^2O^3$ trouvé... | 0gr.1973 | |
| | Ag trouvé : 0gr.4305. | | |
| N° 5. | $As^2O^3$ pris..... | 0gr.145 | Différence : + 0gr.001 |
| | $As^2O^3$ trouvé... | 0gr.146 | |
| | Ag trouvé : 0gr.3187. | | |
| N° 6. | $As^2O^3$ pris..... | 0gr.0750 | Différence : — 0gr.0007 |
| | $As^2O^5$ pris..... | 0gr.3865 | |
| | $As^2O^3$ trouvé... | 0gr.0743 | |

On voit par ces analyses que cette méthode donne des résultats satisfaisants.

## PUBLICATIONS NOUVELLES

**Tableaux servant à l'analyse chimique,** publiés par OTTO WALLACH, professeur à l'Université de Bonn, traduits de l'allemand par JEAN KRUTWIG. — Première partie : Caractères des éléments et de leurs combinaisons. — Chez C. REINWALD, 15, rue des Saints-Pères.

**Traité de chimie physiologique;** par M. GORUP-BESANEZ, professeur de chimie et directeur du laboratoire de l'Université d'Erlangen. Traduit de l'allemand sur la quatrième édition et annoté par F. Schlagdenhauffen, professeur à l'École supérieure de pharmacie, agrégé à la Faculté de médecine de Nancy. — 2 beaux volumes, avec vignettes et planches. — Prix, broché : 32 francs; relié : 37 fr. 50. — Chez DUNOD, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

M. Dunod, l'habile et vaillant éditeur, vient de rendre un grand service aux études, en nous donnant, à la rentrée des cours, le bel ouvrage que nous venons d'annoncer. Rien de pareil et d'aussi complet n'existe dans notre littérature et le succès viendra encore une fois couronner le flair si fin du riche éditeur.

**Dictionnaire de chimie pure et appliquée**, de M. AD. WURTZ. — Supplément, 2e fascicule, feuilles 11 à 29. Aniline, benzoïque (acide). — Nous signalerons dans ce supplément, qui couronne dignement l'ouvrage si estimé édité par la maison Hachette, deux grands articles d'une ampleur magistrale toute particulière. L'un, de M. Henninger, *Série aromatique*; l'autre, de MM. Adolphe Kopp et Arth. Michaël, *Benzine*. La théorie atomique et les poids atomiques sont signés par M. A. Wurtz.

**Études économiques sur l'exploitation des chemins de fer;** par M. JULES DE LA GOURNERIE, membre de l'Institut, inspecteur général des ponts et chaussées. — 1 volume grand in-8°, de 182 pages. Prix : 5 fr. 50. — A la librairie de GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augnstins.

**Nouveau Manuel de chimie** simplifié, pratique et expérimental, sans laboratoire, etc., etc.; par M. Émile Tournier. — Nouvelle édition. — Prix : 3 francs. — Chez Savy, libraire, 77, boulevard Saint-Germain.

---

**Diamant et pierres précieuses; bijoux, joyaux et orfèvreries;** par MM. Ed. Jannetaz, E. Fontenay, Em. Vanderheym et A. Coutance. — Magnifique volume sur papier teinté, in-8°, orné de 300 vignettes et d'une planche en couleur. — Prix : 20 francs. — Librairie J. Rothschild, éditeur, 13, rue des Saints-Pères.

---

## École municipale de chimie industrielle de Mulhouse.

Le laboratoire de chimie de l'École supérieure des sciences appliquées de Mulhouse a été fondé en 1854. Il en a été détaché en 1872 pour former une École distincte, indépendante, placée sous le haut patronage de la Société industrielle. Grâce au concours d'un certain nombre de manufacturiers, il est devenu possible de donner à cet enseignement un très-grand développement, et même de lui consacrer exclusivement un nouveau bâtiment construit à cet effet en 1879.

Cette Institution a pour but d'offrir à tous les jeunes gens auxquels la chimie peut être utile, les moyens d'étudier cette science, et de leur enseigner ses applications aux différentes branches de l'industrie, à la fabrication des produits chimiques, ainsi qu'au blanchiment, à la teinture et à l'impression des étoffes.

M. Nœlting en est aujourd'hui le directeur; c'est lui qui, non-seulement professe, mais aussi dirige les manipulations et les recherches.

### ORGANISATION DU LABORATOIRE

Le laboratoire est organisé de manière à permettre à chaque manipulateur de travailler indépendamment de tous les autres et sous la direction du professeur et de ses préparateurs.

La situation exceptionnelle du laboratoire dans un centre éminemment industriel paraît l'avoir spécialement désigné pour l'étude *des matières colorantes* et de leurs applications. Il possède une salle spéciale outillée à cet effet; on y a réuni un matériel suffisant pour répéter en petit toutes les opérations du blanchiment, de l'impression et de la teinture.

La durée de l'enseignement normal est de deux années. Le semestre d'hiver commence ordinairement le 1er octobre et expire à la mi-mars. Le semestre d'été commence mi-avril et dure jusqu'aux premiers jours d'août.

### RÉTRIBUTIONS

La rétribution annuelle à payer à la caisse municipale est de 600 francs (480 marks). Cette somme est payable en trois versements de 200 francs chacun (160 marks), aux dates suivantes : 15 octobre, 15 janvier, 15 mai.

Les élèves munis d'un diplôme de l'École, qui veulent continuer leurs études pratiques, sont admis à remplacer le versement trimestriel par un versement mensuel de 60 francs (48 marks), payable d'avance. Cette disposition a été prise afin de fournir à ces élèves l'occasion de développer leurs connaissances, et de leur laisser la facilité de se retirer pendant le semestre, si leurs intérêts l'exigent.

Le laboratoire admet aussi des chimistes plus âgés qui désirent en profiter pour étudier certaines questions. Ces manipulateurs peuvent fréquenter le laboratoire pendant certaines heures à déterminer d'accord avec la Direction; ils auront à verser une rétribution en rapport avec la nature et la durée de leurs travaux, et qui sera fixée pour chaque cas spécial; ils sont soumis aux mêmes mesures réglementaires que les élèves.

M. Nœlting, très-versé dans la recherche des matières colorantes nouvelles qui restent à découvrir, serait heureux d'avoir avec lui des élèves assez forts en chimie pour faire des recherches sur ce sujet spécial.

---

*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

11802 Paris. — Typographie de Vve Renou, Maulde et Cock, rue de Rivoli, 144.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

468e Livraison. DÉCEMBRE Année 1880

## Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1881, afin de ne pas éprouver de retard dans la réception du premier numéro de l'année, qui paraîtra exactement le 1er janvier 1881. Dr Q.

## SOMMAIRE

# ACADÉMIE DES SCIENCES

**Séance du 18 octobre 1880.** — M. Faye présente le volume de la *Connaissance des temps* pour 1882, et fait observer que, par suite d'une heureuse amélioration, les savants qui iront en divers pays observer cette année-là le second passage de Vénus, le dernier de ce siècle, y trouveront une table donnant, sans calcul, pour tous les points du globe d'où le phénomène sera visible, les instants de toutes les phases de ce passage, avec la précision même des tables astronomiques. M. Faye signale encore beaucoup d'améliorations dans la rédaction de ce volume et en rapporte l'honneur à son savant confrère M. Lœwy, secondé avec beaucoup de zèle par ses collaborateurs, et aussi à la libéralité éclairée du gouvernement qui a donné au bureau des longitudes les ressources nécessaires qui manquaient primitivement.

— Longitude de la côte du Brésil. Note de M. E. Mouchez. — Une mission scientifique, sous la direction de MM. Green et Davis, officiers de la marine des États-Unis, vient de terminer un important travail géographique entrepris en 1878 : à l'aide du câble transatlantique qui depuis quelques années relie l'Europe au continent sud-américain, elle a fixé d'une manière définitive la longitude de ce continent.

M. Mouchez fait observer que les nouvelles déterminations concordent à quelques secondes près avec celles qu'il avait obtenues en 1860.

— Sur les matières sucrées contenues dans le fruit du caféier; par M. Boussingault. — « La baie ou cerise du caféier a la grosseur d'une merise; à l'état de maturité elle est rouge ; la pulpe, jaunâtre, possède une saveur légèrement sucrée. Chaque fruit renferme deux coques ellipsoïdes, presque rondes, planes d'un côté, accolées par leurs faces aplaties et enveloppées de deux minces tuniques. Dans les plantations du Venezuela, lorsque je les visitai, on dégageait les graines de café du fruit en désagrégeant la pulpe. A cet effet, les fruits étaient étendus sur une aire légèrement inclinée. La fermentation avait lieu presque immédiatement en répandant une odeur vineuse. Le suc fermenté s'écoulait ou se desséchait. Après quelques jours d'insolation, les fruits secs étaient soumis à deux triturations : la première pour obtenir le grain, la seconde à l'effet d'en briser l'enveloppe coriace pour le décortiquer.

Dans mes Notes, je lis que 1 hectolitre de cerises rend de 35 à 40 kilogrammes de café marchand.

Durant mon séjour dans les vallées d'Aragua, à Maracay, j'avais reconnu dans le fruit du caféier plusieurs sucres, dont il restait à spécifier la nature.

M. Boussingault ayant fait venir de ces fruits dernièrement conservés dans l'alcool a pu compléter ses observations. L'analyse lui a donné pour 100 de cerises séchées à l'étuve, dans l'état où elles sont parvenues à Paris :

| | |
|---|---|
| Mannite | 2.21 |
| Sucre interverti | 8.73 |
| Sucre de canne | 2.37 |
| Substances indéterminées | 86.69 |
| | 100.00 |

De Humboldt, considérant la promptitude avec laquelle la cerise du caféier fermente et la masse énorme de substances organiques fournies par des plantations de cent mille arbustes, était étonné qu'on n'eût jamais pensé à en retirer de l'alcool (1). Je ne saurais, dit M. Boussingault, partager l'étonnement du célèbre voyageur, et je doute que la distillation des baies du caféier soit lucrative ; je la crois même difficilement praticable. D'abord

(1) De Humboldt, *Voyage aux régions équinoxiales*, t. V, p. 86.

cette cerise, l'analyse l'indique, est relativement pauvre en pulpe sucrée, si on la compare à la cerise ordinaire, à la merise et autres fruits à noyaux avec lesquels, en Europe, on prépare des liquides alcooliques. Ainsi, tandis que la cerise du caféier ne renferme pas au delà de 66 peur 100 de pulpe :

| | |
|---|---|
| La cerise ordinaire en contient...... | 90 |
| La prune à *quetchenwasser*.......... | 95 |

J'ajouterai que, pour faire fermenter le fruit du caféier, il faudrait recourir aux procédés suivis dans la préparation du kirschenwasser, du quetchenwasser : opérer en vases clos et soumettre à la distillation dans un espace de temps fort limité la totalité de la masse fermentée, graines comprises. Or, il est douteux qu'après une coction dans l'alambic les graines de café ne perdent pas de leur qualité. Il convient, d'ailleurs, de remarquer qu'en présence de la culture de la canne, ce grand producteur de sucre et par conséquent d'alcool, il n'y a réellement aucune raison pour distiller le fruit du caféier, ne donnant, ainsi que je m'en suis assuré, qu'une eau-de-vie sans ces parfums qui font coter si haut au-dessus du prix de l'alcool ordinaire les alcools de merises, de mirabelles, de quetchen. Au reste, il n'est pas exact d'affirmer qu'on n'ait pas tenté d'obtenir un liquide alcoolique du fruit du caféier. On lit, en effet, dans les *Mémoires de l'Académie des Inscriptions*, « que les habitants de l'Arabie prennent la peau qui enveloppe la graine et la préparent comme le raisin; ils en font une boisson pour se rafraîchir pendant l'été. Cette liqueur vineuse semble posséder toutes les propriétés excitantes que l'on apprécie dans le café.

Dans cette préparation, on fait fermenter la pulpe après en avoir extrait la graine, qui ne saurait, par conséquent, subir aucune altération; quant au vin de café, il est naturel qu'il ait, à un certain degré, la faculté excitante de l'infusion, puisque la cerise cède, comme on l'a vu, de la caféine à l'alcool, et que des principes fixes de la pulpe restent dans le liquide après la fermentation, qui ne détruit que les matières sucrées. »

— Ordre d'apparition des premiers vaisseaux dans l'inflorescence du *Mibora verna*.

— Sur la résistance des animaux de l'espèce bovine au sang de rate et sur la préservation de ces animaux par les inoculations préventives, par M. A. Chauveau. — « J'ai constaté, comme vient de le faire M. Pasteur (*Comptes rendus*, 27 septembre 1880), l'exactitude des faits antérieurement connus sur la résistance des animaux de l'espèce bovine à l'inoculation de la bactéridie charbonneuse. Après m'être tenu pendant longtemps dans une certaine défiance, à l'égard des résultats des inoculations de sang de rate pratiquées sur les sujets du pays de Chartres par l'Association médicale d'Eure-et-Loir, j'ai dû accepter ces résultats comme parfaitement exacts. En effet, j'en ai obtenu d'identiques sur un certain nombre de veaux du Charolais et de la Bresse. Jusqu'à présent même, le hasard a voulu que je n'aie pu réussir à tuer un seul de mes sujets d'expériences par les inoculations charbonneuses. Les bœufs français se sont donc montrés, dans mes expériences, aussi réfractaires à l'infection bactéridienne que les moutons de l'Algérie. J'ajoute qu'il en a été de même des bœufs algériens. Sur dix jeunes mâles inoculés à Alger dans le courant des mois de mars et avril derniers, j'ai obtenu les effets types que j'ai décrits sur le mouton, particulièrement les engorgements ganglionnaires et la fièvre constatée par l'élévation de la température rectale; mais aucun sujet n'a été très-sérieusement malade.

En somme, cette force naturelle de résistance qui, dans l'espèce ovine, se montre, avec ce caractère de généralité, seulement sur nos moutons d'Algérie, paraît être beaucoup plus commune dans les diverses races de l'espèce bovine, tant françaises qu'algériennes.

En France, les faits expérimentaux s'accordent assez bien avec les faits cliniques. Le mouton, que l'inoculation montre très-apte à contracter le charbon, est le grand propagateur de cette maladie infectieuse. Les cas d'infection spontanée sont incomparablement moins fréquents dans l'espèce bovine, relativement au chiffre de la population animale. C'est au mouton qu'il faut imputer le plus grand nombre des cas de pustule maligne chez l'homme. Néanmois, la fréquence du sang de rate sous forme épizootique dans l'espèce

bovine est encore assez grande pour paraître un peu contradictoire avec la grande résistance des sujets de cette espèce à l'inoculation expérimentale.

Cette sorte de contradiction semble encore plus manifeste quand on observe ce qui se passe en Algérie. — On signale, en effet, le sang de rate de l'espèce bovine non-seulement dans la province d'Oran, mais encore dans la province d'Alger. Il a fait à plusieurs époques certains ravages aux environs de Blidah; je ne l'y ai pas observé moi-même, mais j'ai vu sur un malade de l'hôpital de Blidah une pustule maligne à laquelle il n'était pas possible d'attribuer une autre provenance. Du reste, la plupart des rares cas de pustule maligne qui se présentent à l'observation des chirurgiens ont cette origine bovine.

Qu'est-ce qui favorise ainsi les effets de l'infection spontanée dans l'espèce bovine, si résistante à l'infection provoquée? Il faut nécessairement chercher la cause de la différence, soit dans le mode d'introduction du virus, soit dans des conditions qui modifieraient l'activité de l'agent infectieux et le rendraient plus apte à se développer dans l'organisme du bœuf. Les quelques expériences que j'ai faites en suivant cette direction m'autorisent à penser que l'explication ne saurait tarder à se laisser découvrir.

— M. le Secrétaire perpétuel fait observer que, par une erreur typographique commise au *Compte-rendu* de la dernière séance, on a évalué à 2,500 le nombre des éléments de la pile à chlorure d'argent de M. Warren de la Rue. C'est à 25,000 éléments que s'élève le nombre actuel des éléments de cette pile.

— Sur le photophone de MM. Graham Bell et Sumner Tainter. Note lue par M. Antoine Breguet. — « Les appareils photophoniques que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie, au nom de M. Graham Bell, servent à transmettre les sons par l'intermédiaire d'un rayon lumineux. Tandis que le téléphone ordinaire nécessite des conducteurs métalliques pour joindre entre elles les deux stations en correspondance, le photophone récepteur est tout à fait indépendant de son transmetteur. Il suffit qu'un faisceau de lumière puisse traverser l'espace d'un poste à l'autre sans rencontrer aucun obstacle opaque.

Comme j'ai eu l'occasion de le dire déjà dans la dernière séance, M. Bell a mis à profit, pour atteindre ce but, au premier abord si peu accessible, un métalloïde, le sélénium, dont la résistance électrique est plus faible au jour que dans l'obscurité.

Dans les expériences auxquelles quelques personnes ont pu assister hier dans mes ateliers, nous avions dû avoir recours, en l'absence du soleil, à la lumière électrique, et la disposition donnée au photophone présentait une simplicité singulière. Un régulateur Serrin, actionné par une machine Gramme de petit modèle et muni de son réflecteur parabolique, projetait directement ses rayons sur le miroir transmetteur flexible. Celui-ci les réfléchissait à son tour directement sur le sélénium, à travers une distance de 15 mètres, longueur maxima de la salle dont nous disposions. La pile, dont le courant local traversait le sélénium et les téléphones, n'était composée que de six éléments Leclanché. Bien que la cinquantième partie de la lumière fût peut-être seulement utilisée, l'articulation se produisait dans les téléphones récepteurs d'une façon sinon parfaite, au moins tout à fait démonstrative.

M. Bell, que personne ne se refusera jamais à croire sur parole, affirme que, lorsqu'il a pu se servir du soleil, la voix était transmise avec autant d'intensité qu'on peut en obtenir à l'aide des microphones les plus perfectionnés, tels que ceux de M. Ader.

Les expériences faites à Washington ont porté sur une longueur de 213 mètres.

L'idée de reproduire la parole par l'action d'une lumière variable sur le sélénium est venue depuis longtemps déjà à l'esprit de M. Bell, mais il n'a voulu rien publier à ce sujet jusqu'à ce que le problème fût pratiquement résolu.

A peu près vers la même époque, M. J.-F. W. de Kew, M. David Brown, de Londres, et M. W.-V. Sargent, de Philadelphie, eurent aussi, chacun de leur côté, des idées analogues: mais M. David Brown paraît être le seul qui ait décrit des méthodes propres à obtenir des résultats de quelque netteté. M. Bell pense cependant avoir été le seul à concevoir l'idée de reproduire le son à de grandes distances au moyen d'un rayon lumineux parallèle, tout en faisant une grande part à son collaborateur, M. Sumner Tainter, en ce qui concerne la réalisation pratique de ses premiers projets. »

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une Thèse publiée à Bahia, par M. le docteur Agnello Leite, sur « l'anémie intertropicale » causée par l'anchylostome duodénal.

D'après l'auteur, on guérit cette maladie par l'emploi du suc laiteux de *Gamelleira*, ou figuier sauvage, qui a la propriété, comme le suc de notre figuier comestible et comme celui de *Carica papaya*, de digérer les vers intestinaux.

— Études spectroscopiques faites sur le soleil, à l'Observatoire de Paris. Note de M. L. Thollon, présentée par l'amiral Mouchez.

— Principes d'un calcul algébrique qui contient, comme espèce particulières, le calcul des quantités imaginaires et des quaternions. Note de M. Lipschitz, présentée par M. Hermite.

— Sur les équations algébriques. Note de M. E. West, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Formes vibratoires des pellicules circulaires de liquide saposaccharique. Deuxième Note de M. C. Decharme.

— Sur la présence du cérium dans le terrain houiller du bassin de Saint-Étienne. Note de M. Mayençon, présentée par M. Boussingault.

— Sur un reptile très-perfectionné, trouvé dans le terrain permien. Note de M. A. Gaudry, présentée par M. Alph. Milne Ewards.

— Sur l'existence d'un reptile du type Ophidien dans les couches à *ostrea columba* des Charentes. Note de M. H. E. Sauvage, présentée par M. Alph. Milne Edwards.

**Séance du 26 octobre.** — De l'atténuation du virus du choléra des poules; par M. L. Pasteur. Voir plus loin son Mémoire complet.

— Étude expérimentale de l'action exercée sur l'agent infectieux, par l'organisme des moutons plus ou moins réfractaires au sang de rate ; ce qu'il advient des microbes spécifiques, introduits directement dans le torrent circulatoire par transfusions massives de sang charbonneux. Note de M. A. Chauveau. — Non seulement il ne se fait aucune prolifération bactéridienne dans les milieux d'élection, la pulpe splénique, le sang, mais les bactéridies introduites par milliards dans ces milieux ne tardent pas à y être détruites après avoir passé probablement par une série de phases d'activité infectieuse graduellement décroissante.

— Sur les équations différentielles linéaires. Mémoire de M. Appel, présenté par M. Bouquet.

— M. le Secrétaire perpétuel signale à l'Académie la souscription ouverte pour l'érection d'un monument à la mémoire de Spallanzani dans sa ville natale.

— Plusieurs ouvrages importants imprimés sont signalés par M. le Secrétaire perpétuel.

— Sur la classe des équations différentielles linéaires de divers ordres, à coefficients rationnels, etc.; par M. Dillner.

— Photographie de la nébuleuse d'Orion; par M. H. Draper.

— Application du sélénium à la construction d'un régulateur photo-électrique de la chaleur pour la cuisson des vitraux peints; par M. P. Germain.

— Sur quelques modifications subies par le verre. Note de M. J. Salleron, présentée par M. Friedel. — « Les dernières Communications de MM. Crafts et Pernet, relatives aux modifications que subissent les thermomètres quand ils sont longtemps chauffés, m'engagent à signaler à l'Académie divers faits analogues, qui faciliteront peut-être l'explication de ces singuliers phénomènes.

Les industriels me rapportent souvent des thermomètres exactement construits et dont les indications sont faussées de 8 à 10 degrés et même davantage. Ce sont généralement les fabricants d'encre d'imprimerie, qui chauffent les huiles à 270 degrés pendant plusieurs jours, pour les rendre siccatives; les fabricants de glycérine, les rectificateurs de benzine, etc., qui tous soumettent les thermomètres pendant longtemps à des tempéra-

tures très-élevées. Mais le verre n'est pas modifié seulement quand il est chauffé à 300 degrés : il subit de véritables déformations à des températures beaucoup plus basses. J'en citerai un exemple : les aréomètres employés dans les sucreries qui traitent les mélasses par l'osmose sont immergés pendant plusieurs jours consécutifs dans les osmogènes, au sein d'un liquide chauffé à 95 degrés, dont la densité et 1014 (2° Baumé) et qui contient : sucre, 115 grammes ; cendres, 95 grammes ; total, 206 grammes par litre. Ces cendres se composent de : potassium, 20 ; sels organiques de potasse, 80 ; total, 100.

Après quelques jours d'immersion dans ce liquide, les aréomètres sont complétement modifiés ; leur poids a diminué, ce qui n'est pas surprenant : j'en ai vu perdre 0gr.5 à 0gr.6 dans l'espace de huit jours et accuser des erreurs en plus de 7° à 8° Baumé. Outre cette corrosion, le verre subit une véritable déformation, qui semble due à un commencement de ramollissement. Enfin, après peu de jours, les flotteurs en verre se fendent et se brisent seuls, accusant ainsi un violent travail intérieur. »

— De l'influence de la lumière sur la germination. Note de M. A. Pauchon, préseutée par M. Duchartre. — Conclusions : « 1° La lumière accélère d'une manière constante l'absorption de l'oxygène par les semences en germination. Cet avantage en faveur de la lumière varie du quart au tiers de la quantité d'oxygène absorbé par le lot maintenu à l'obscurité. Ce fait se dégage très-nettement d'un certain nombre d'expériences où il y a eu de part et d'autre unanimité de germination.

2° Il existe un rapport entre le degré de l'éclairement et la quantité d'oxygène absorbé. Ainsi cette influence se manifeste très-activement quand le ciel est très-pur et que la radiation solaire nous parvient avec son maximum d'énergie. Toutes les fois que le ciel est brumeux, l'influence s'atténue de plus en plus et disparaît même avec un demi-crépuscule.

3° L'accélération respiratoire exercée sur les graines éclairées pendant le jour persiste à l'obscurité pendant plusieurs heures : il semble qu'une partie de l'énergie lumineuse absorbée par la graine pendant le jour est emmagasinée par elle et dépensée pendant la nuit. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que les différences volumétriques accusées le matin par les appareils obscurs sont toujours inférieures à celles que présentent les appareils éclairés. Bien que l'influence de la lumière se poursuive encore alors que cet agent a cessé d'agir, elle n'est cependant pas immédiate et ne se manifeste qu'au bout d'un ou deux jours.

4° J'ai noté que les différences entre les quantités d'oxygène absorbé à la lumière et à l'obscurité ont été plus considérables pour les expériences faites en hiver que pour celles qui ont été effectuées en été : l'influence accélératrice exercée par la lumière sur la respiration serait donc plus intense aux basses températures et s'atténuerait aux températures élevées, fait qui serait tout à fait conforme aux nécessités physiologiques. »

**Séance du 2 novembre.** — Nouvelles observations sur l'étiologie et la prophylaxie du charbon ; par M. Pasteur. (Voir plus loin cette Note complète.)

— Sur la chaleur de formation des éthers formés par les hydracides ; par M. Berthelot. Notre fils Georges Quesneville nous apporte la Note suivante, dans laquelle il analyse le Mémoire de notre illustre chimiste :

« Les résultats auxquels M. Berthelot vient d'être conduit par ses expériences (1) sont très-importants. Ils tendent, en effet, à prouver que ces éthers résultent de l'union d'un hydracide, corps saturé avec un radical $(CH^2)^n$.

M. Berthelot a obtenu pour la chaleur de combustion de l'éther chlorhydrique $CH^3Cl$ = 50gr.5, un nombre de calories égal à 156.5.

Si l'on admet la formule rationnelle $HCl - CH^2$, en supposant que le gaz chlorhydrique soit tout formé dans cet éther et joue le rôle de centre d'attraction par rapport à

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 2 novembre 1880.

$CH^2$, il est facile d'en calculer la chaleur de combustion d'après la théorie générale qui a été développée dans le précédent numéro.

Elle doit être égale à la chaleur de combustion de $CH^2$, savoir 170.7, diminuée d'un nombre de calories proportionnel au poids moléculaire de $CH^2$, savoir $T \times 14$. En prenant $T = +1$, on a :

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| $HCl - CH^2$..... $170.7 - 14 =$ | 156.7 | 156.5 |

Le calcul de la chaleur de formation justifie cette constitution.

On a, en effet :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Addition de H à Cl.........} & +22\\ \text{Addition de C à } H^2\text{.........} & -7.7\\ \text{Addition de } CH^2 \text{ à HCl.....} & +14\end{array}\right\} = +28.3$$

Ce nombre est précisément celui auquel M. Berthelot est arrivé expérimentalement.

« C (diamant) + $H^3$ + Cl = $CH^3Cl$ gaz dégage (185 — 156.5) = + 28^cal^.5 »

On est conduit au même résultat pour l'éther éthylformique $C^2H^5Cl$, dont M. Berthelot a pris (1) antérieurement la chaleur de combustion.

Si l'on admet la formule rationnelle $HCl \langle {CH^2 \atop CH^2}$, on aura, en prenant encore $T = +1$ :

$$HCl\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{.........} \quad 170.7 - 14\\ CH^2\text{.........} \quad 170.7 - 14\end{array}\right.$$
$$341.4 - 28 = 313.4 \text{ (Calculé.)}$$

Trouvé (Berthelot).

$$\left\{\begin{array}{l}312.7 = 328.6 + 0.5 - 17.4\\ 309.5 \text{ valeur moyenne.}\end{array}\right.$$

La chaleur de formation sera ici :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Addition de H à Cl.........} & +22\\ \text{Addition de 2 (C à } H^2\text{)......} & -15.4\\ \text{Addition de } 2CH^2 \text{ à HCl....} & +28\end{array}\right\} = +34.6$$

Or (2) :

$$\text{« } C^2 \text{ (diamant)} + H^5 + Cl = C^2H^5Cl \text{ gaz dégage } 348 - \left\{\begin{array}{l}312.7\\309.5\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}+35.3\\+38.5\end{array}\right. \text{»}$$

Ainsi, le calcul de la chaleur de formation dans l'hypothèse de l'existence d'une molécule d'acide chlorhydrique toute formée nous permet de retrouver les chaleurs de formation auxquelles M. Berthelot est arrivé par expérience.

Ces résultats sont confirmés par les hydracides suivants :

*Éther méthylbromhydrique.* — Par analogie avec l'éther chlorhydrique, doit avoir la formule rationnelle $HBr - CH^2$. Si donc cet éther se décomposait par détonation comme le précédent, on obtiendrait 156.7 calories pour la chaleur de combustion. Mais il y a en réalité formation de brome. Il y a donc dissociation ultérieure de HBr, savoir — 13.5 calories, et l'hydrogène de l'hydracide, devenu libre, dégage alors 34.5 calories. Par suite, la chaleur de combustion sera égale à :

$$156.7 + 34.5 - 13.5 = 177.7$$

M. Berthelot a trouvé de 176.7 à 182.8 ; moyenne : 180.4. Il en déduit pour la chaleur de formation :

« C (diamant) + $H^3$ + Br gaz = $CH^3Br$ gaz dégage 197.5 — 180.4 = + 17.1 »

Or, dans l'hypothèse d'un bromhydrate, nous calculons :

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 6 septembre 1880, p. 454.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Addition de H à Br......... | + 13.5 | | |
| Addition de C à $H^2$......... | — 7.7 | } | = + 19.8 |
| Addition de $CH^2$ à HBr..... | + 14 | | |

*Éther méthyliodhydrique.* — Sa combustion s'effectue comme la précédente; elle se calculera donc d'une manière analogue. Si l'on remarque que la dissociation de HI s'accompagne d'un dégagement de + $0^{cal}.8$, on aura alors, pour la chaleur de combustion :

$$156.7 + 34.5 + 0.8 = 192.0$$

Or, M. Berthelot a obtenu des valeurs variant de 185.1... à 190.5.

Quant à la chaleur de formation, elle sera :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Addition de H à I.......... | — 0.8 | | |
| Addition de C à $H^2$......... | — 7.7 | } | = + 5.5 |
| Addition de $CH^2$ à HI...... | + 14 | | |

Elle est vérifiée par le dernier nombre expérimental de M. Berthelot. En effet :

$$197.5 - 190.5 = + 7.0$$

*Éther éthylbromhydrique.* — En admettant la formule rationnelle $HBr\begin{smallmatrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2\end{smallmatrix}$, la chaleur de combustion serait égale à celle de l'éther chlorhydrique, savoir : $313^{cal}.4$, si, par détonation, on obtenait de l'acide bromhydrique. En réalité, on obtient du brome. Donc, d'après le raisonnement donné plus haut, nous aurons, pour la chaleur de combustion :

$$313.4 + 34.5 - 13.5 = 334.4$$

M. Berthelot a obtenu de 324.0 à 330.8; moyenne : 329.5. Ce chiffre est un peu plus faible que le nombre calculé, parce qu'il se forme en réalité jusqu'à 40 centièmes d'acide bromhydrique qui, abaissant la valeur de la combustion, introduisent une correction assez considérable.

— Chaleur de formation du sulfure de carbone; par M. Berthelot.

— Sur les orages volcaniques; par M. Faye.

— Sur les photographies de nébuleuses; par M. J. Janssen.

— Observations de planètes et de comètes faites à l'Observatoire de Marseille; par M. Stéphan.

— Sur l'œuf d'hiver du phylloxera. Note de M. Valery Mayet, présentée par M. Em. Blanchard.

— Éléments de l'orbite de la nouvelle planète (217), découverte par M. Coggia. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. l'amiral Mouchez.

— Sur la résolution des équations algébriques. Examen de la méthode de Lagrange. Note de M. E. West, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Sur les équations différentielles linéaires à coefficient rationnels, etc; par M. Goeran Dillner.

— Sur une propriété des fonctions uniformes d'une variable, liées par une relation algébrique. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur l'application du photophone à l'étude des bruits qui ont lieu à la surface solaire. Note présentée par M. Janssen, au nom de M. Alex. Graham Bell. — « En visitant l'Observatoire de Meudon, où il avait été invité par M. Janssen, M. Graham Bell a examiné avec beaucoup de soin les grandes photographies qu'on y fait pour l'étude de la surface solaire. M. Janssen lui ayant fait connaître qu'il constatait des mouvements d'une rapidité prodigieuse dans la matière photosphérique, M. Bell eut alors l'idée d'employer le photophone à la reproduction des bruits qui doivent nécessairement se produire à la surface de l'astre en raison de ces mouvements. M. Janssen trouva l'idée très-belle et engagea

M. Bell à en tenter la réalisation à Meudon même, mettant tous les instruments de l'Observatoire à sa disposition.

Le temps s'étant montré très-beau samedi dernier, M. Bell vint à Meudon en vue de cette expérience. Une grande image solaire de $0^m.65$ de diamètre fut explorée avec le cylindre au sélénium. Les phénomènes n'ont pas paru assez marqués pour pouvoir affirmer le succès, mais M. Bell ne désespère pas de réussir par de nouvelles études.

En discutant les conditions qui seraient propres à assurer le succès, M. Janssen a émis l'idée qu'on augmenterait singulièrement les chances de réussite si, au lieu d'interroger directement l'image solaire, où les variations qui se produisent, quoique répondant à des changements considérables à la surface du Soleil, ne sont pas assez rapides dans nos instruments, même les plus puissants, pour déterminer dans l'appareil photophonique la production de bruits perceptibles, on faisait passer avec une rapidité convenable, devant un objectif qui donnerait les images conjuguées sur l'appareil à sélénium, ou tout autre, une série de photographies solaires d'une même tache, par exemple, prises à des intervalles suffisamment grands pour obtenir des variations très-notables dans la constitution de la tache. Ce serait en quelque sorte le moyen de condenser en un temps aussi court qu'on voudrait des variations qui, dans les images solaires, sont beaucoup trop lentes pour donner naissance à un bruit, par l'action de la *pile photophonique*.

M. Janssen s'est mis à la disposition de M. Bell pour lui donner les photographies solaires convenables à la réalisation de cette idée. De son côté, M. Bell a eu la gracieuseté de proposer à M. Janssen de lui envoyer les appareils photophoniques qu'il pourrait désirer pour atteindre le même but.

Il a paru à M. Janssen que l'idée de chercher à reproduire sur terre les bruits causés par les grands phénomènes de la surface solaire était trop belle et trop importante, pour que son auteur ne s'en assurât pas immédiatement la priorité. C'est dans cette pensée que M. Janssen a engagé M. Bell à cette publication. »

— Sur l'oxydation de la mannite; par M. J.-A. Pabst. — La mannite, comme l'ont montré les travaux de M. Berthelot, est un alcool hexatomique dérivé de l'hydrure d'hexyle par la substitution, six fois répétée, de l'hydroxyle à l'hydrogène dans six résidus forméniques différents. Mais l'hydrure d'hexyle peut exister sous cinq formes différentes : on connaît, en effet, l'hydrure normal bouillant à 69-70 degrés; l'éthylisobutyle de M. Wurtz, bouillant à 62 degrés; le diéthyléthane de M. Le Bel, bouillant vers 50 degrés; le diisopropyle, bouillant à 58 degrés; enfin, le triméthyléthane, bouillant à 45 degrés.

Qu'on dise encore que la chimie ne se simplifie pas!

Mais arrivons au travail de M. J.-A. Pabst. Ce chimiste, se reportant à un très-beau travail de M. G. Bouchardat, pensa avec raison que la mannite dérivait d'un hydrocarbure à chaîne latérale, et il a pu confirmer cette hypothèse et obtenir avec la mannite un acide tribasique en oxydant cette dernière par l'acide chromique ou par le permanganate en présence de l'acide sulfurique.

Étant donné, dit M. Pabst, que la mannite donne, par oxydation, un acide tribasique, et par conséquent qu'elle possède une chaîne latérale, on peut se demander de quel hydrure d'hexyle elle dérive. Nous savons, par les travaux de M. G. Bouchardat, que ce carbure bout à 58-62 degrés; ce ne pourrait être que l'éthylisobutyle ou le diisopropyle, mais ce dernier ne peut fournir d'acétone. Il est donc probable que la mannite dérive de l'éthylisobutyle et qu'elle a pour formule :

$$CH^2,OH-CHOH-CH,OH-COH-(CH^2OH)^2$$

Alors mon acide nouveau aurait pour formule :

$$CO^2H-CHOH-CHOH-COH-(CO^2H)^2$$

— Sur les ferments des matières albuminoïdes; par M. Duclaux. — « Les modifications de propriétés et de goût qui amènent la maturation des fromages, et que j'ai étudiées

dans une communication antérieure (1), ne sont pas des phénomènes spontanés; elles s'accomplissent sous l'action d'un certain nombre de ferments, qui ont pour caractère de s'attaquer à peu près exclusivement aux matières albuminoïdes. Ces êtres sont encore peu connus. Ce sont eux pourtant qui, dans la nature, président aux migrations de l'azote, font et défont les fumiers, sont présents toutes les fois qu'une plante pousse ou qu'un tissu vivant se désorganise. Les ayant rencontrés dans mon travail sur les fromages, j'ai cru devoir les étudier individuellement, après les avoir isolés par les procédés culturaux que M. Pasteur a appris à mettre en œuvre.

La principale difficulté de cette étude est la multiplicité des espèces, dont il existe certainement plus d'une centaine. Sur ce nombre, il n'y en a guère qu'une vingtaine que je connaisse bien actuellement.

Par les bien connaître, je n'entends pas seulement en avoir dessiné les formes ou mesuré les dimensions : ce sont là des caractères secondaires, tant ils subissent de variations; j'entends surtout connaître les conditions physiologiques d'existence de ces ferments, leur nature aérobie ou anaérobie, les aliments qu'ils préfèrent ou dont ils se contentent, les transformations chimiques qu'ils amènent dans le milieu où ils vivent, la température qui leur convient le mieux, celle à laquelle ils périssent. Tout cela n'est pas de trop pour les caractériser. Il y a même des cas où il faut avoir recours, pour décider de l'identité ou de la différence de deux êtres pour lesquels tout ce qui précède est commun, à des comparaisons minutieuses et à des cultures répétées dans des milieux variés. Cohn a dit qu'il y avait peut-être, dans le monde des infiniments petits, des êtres se ressemblant autant que les amandiers à amandes douces et amères. Je donne, je crois, dans mon Mémoire, la première preuve de cette assertion.

En présence de la multitude d'espèces que j'ai rencontrées, les classifications actuelles ne pouvaient m'être d'aucun secours. Pour donner une idée de la confusion qu'elles autorisent, je dirai qu'en restant fidèle à leurs diagnoses, j'aurais pu appliquer le nom déjà trop employé de *Bacillus subtilis* à la moitié au moins des espèces que j'ai isolées. J'ai même cru devoir abandonner la distinction des genres, comme reposant jusqu'ici sur des caractères trop incertains. J'ai donné à mes ferments des noms provisoires, choisis en dehors de tout système, et mon Mémoire se compose d'une série de monographies. Néanmoins, quelques traits généraux se dégagent de ces études; je les résume brièvement.

Les ferments des matières albuminoïdes sont aérobies ou anaérobies, ou à la fois l'un et l'autre. Cultivés dans du lait, ils transforment la caséine en albumines solubles, de constitution très-voisine, sinon identique, et ne pourraient guère être distingués sous ce rapport. Mais ce que les aérobies font par une action lente et régulière, les anaérobies l'accomplissent en dégageant de l'acide carbonique et de l'hydrogène, dont une portion devient de l'hydrogène sulfuré ou même des *phosphures d'hydrogène*. Aussi la masse prend une odeur et une saveur putrides.

On peut conclure de là que les anaérobies sont redoutables quand ils interviennent dans la fabrication du fromage, et l'on comprend que la pratique ait été amenée, d'une façon inconsciente, à favoriser la prédominance des aérobies, en donnant, aux fromages dont elle veut pousser très-loin la maturation et l'affinage, les formes de tables plates ou de cylindres allongés, ce qui augmente le rapport de la surface au volume.

En outre des albumines solubles provenant de la caséine, on trouve dans les liquides où ont vécu ces ferments des produits divers : quelquefois des alcools, de l'acide oxalique avec les mucédinées, et avec les ferments des sels ammoniacaux à acides gras, du carbonate d'ammoniaque, de la leucine, de la tyrosine et d'autres amides cristallisables, parmi lesquelles je dois signaler l'urée.

On reconnaît là les produits normaux de la transformation des matières albuminoïdes soit dans les profondeurs de l'organisme, soit dans la digestion. C'est que la digestion est,

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXV, et *Moniteur scientifique*, janvier 1878, p. 123, livr. 433.

pour une bonne part, une fermentation complexe. Tous les êtres que j'ai étudiés peuvent être retrouvés déjà en pleine activité dans l'estomac, et, s'ils y sont, en général, primés par les cellules de la muqueuse, leur nombre et leur influence croissent tellement, à mesure que la digestion s'avance, que tout ce qu'on sait sur ce phénomène est à reprendre, en tenant compte de cet élément nouveau.

Mais l'analogie que je viens de signaler a des causes plus profondes encore. Comme ces cellules, les ferments figurés sécrètent des ferments solubles, qui viennent s'ajouter à ceux de l'organisme et ne sont pas moins multipliés qu'eux.

Par exemple, et pour nous en tenir au lait, tous les êtres qui vivent dans ce liquide produisent, en proportions plus ou moins grandes et variables d'une espèce à l'autre, deux sortes de ferments solubles : une présure analogue à celle de l'estomac du veau, qui coagule la caséine et respecte ensuite presque absolument le caséum formé; puis une sorte de pepsine qui transforme la caséine du lait, coagulée ou non, en une sorte de peptone soluble dans l'eau.

C'est ce dernier ferment qui est le plus intéressant. Il transforme, en quelques minutes, le lait écrémé en un liquide transparent et homogène, de couleur moins foncée que le petit-lait; avec le lait normal, il y a, en plus, une couche de crème. Dans les deux cas, la caséine a disparu en tant que caséine, et l'on peut remarquer, à ce propos, que c'est surtout à elle, et non pas seulement aux globules gras, que le lait doit sa couleur blanche. La crème lui donne seulement de l'opacité.

A quoi est due cette transformation de la caséine en albumine? A un simple phénomène d'hydratation, sans aucun doute, si l'on se rapporte à toutes les actions connues des diastases. Ainsi se trouve confirmée, au moins pour la caséine, une idée émise il y a longtemps par M. Dumas au sujet des matières albuminoïdes en général, idée qui avait été abandonnée et avait été remplacée, pour la caséine, par des théories diverses dont aucune ne résiste à la constatation du simple fait que je viens de signaler.

Ce lait transparent a une saveur peu différente de la saveur normale du lait, et, comme il est désormais incoagulable et peut être absorbé en nature par l'estomac, il trouvera peut-être un emploi utile. Mais je laisse de côté cette question. Chargé par le ministère de l'agriculture d'une mission relative à l'étude des fromages, c'est ce sujet seul que j'ai voulu aborder tout d'abord.

Je n'ai pas besoin de dire que, là aussi, les ferments solubles jouent un rôle. Ce sont eux qui se diffusent dans la pâte, l'assouplissent et la transforment. S'ils étaient seuls, le produit obtenu serait peu savoureux. Alors interviennent les substances plus sapides et plus odorantes, résultant du développement et de la vie des ferments figurés. Un fromage est *fait*, quand il contient, dans une proportion convenable, ces deux catégories d'éléments. Si, par les derniers, il est un excitant de l'appétit et de l'estomac, il est, par les premiers, un aliment à moitié digéré, apportant à la masse commune un excédant de ferments solubles et de ferments figurés.

Il ne serait pas difficile de montrer que les procédés si divers de l'industrie fromagère sont, dans leurs traits généraux, en complet accord avec ce qui précède; mais je réserve ce sujet pour une autre communication. »

— De l'inoculation du charbon symptomatique par injection intra-veineuse, et de l'immunité conférée au veau, au mouton et à la chèvre par ce procédé. Note de MM. Arloing, Cornevin et Thomas, présentée par M. Bouley. — Les auteurs, à la suite d'expériences bien constatées, résument ainsi leurs observations :

« Il est donc évident que l'introduction du microbe de la tumeur du charbon symptomatique dans le sang confère au veau, au mouton et à la chèvre l'immunité contre les effets désastreux de l'inoculation intra-musculaire. Cette immunité n'est effective qu'après l'apparition des troubles éphémères qui suivent l'injection, car, si l'on fait simultanément une injection intra-veineuse et une inoculation dans la gaîne cellulaire de la veine, le sujet est emporté par les accidents locaux qui se développent avec la rapidité ordinaire.

Une première injection nous a paru prémunir les animaux contre les effets passagers d'une injection ultérieure. Ainsi, un veau qui avait reçu une première injection de 4 cen-

timètres cubes n'a pas montré le moindre trouble de la santé à la suite d'une seconde injection intra-veineuse de 12 centimètres cubes. Nous avons encore observé que l'immunité semble croître avec le nombre des inoculations d'épreuve. Tel veau a été inoculé quatre fois du 3 juin au 24 août; les accidents locaux produits par les inoculations furent d'abord assez intenses, puis finirent par être nuls.

S'il était démontré que le microbe, au moment où il infecte naturellement les jeunes bovidés, est dans le même état que celui de la tumeur, l'injection intra-veineuse constituerait un procédé de vaccination extrêmement précieux dans les contrées où le charbon symptomatique fait de grands ravages. Cette démonstration reste à faire; il serait néanmoins utile de voir empiriquement, dès à présent, si les veaux vaccinés de cette façon résisteraient au sein de foyers infectieux. Nous allons instituer des expériences dans cette direction. »

**Séance du 8 novembre.** — Sur la chaleur de formation du diméthyle, et sur ses relations avec les séries méthylique et éthylique; par M. Berthelot.

— Recherches sur la craie supérieure du versant septentrional des Pyrénées; par M. Ed. Hebert. — « Dans ce travail, je comprendrai, sous le nom de *craie supérieure*, toutes les assises crétacées plus récentes que les calcaires à *Hippurites cornuvaccinum*, partie supérieure de l'étage turonien. C'est dans la région occidentale des Pyrénées que cette série est la plus complète.

Les assises crétacées les plus anciennes du groupe que je me propose de décrire sont, pour cette région, des grès micacés que l'on rencontre entre Rébénac et Gan. Une faille considérable, ainsi que je l'ai indiqué en 1867, a relevé, au sud de Rébénac, les couches néocomiennes. Une épaisse série de marnes schisteuses et de grès micacés se montre au nord de Rébénac, et on peut l'étudier en détail le long de la route de Gan. »

— Observations sur le phylloxera. Lettre adressée à M. Dumas, par M. Henneguy, délégué de l'Académie.

— Observations relatives à l'influence exercée par la saison dernière sur le développement du phylloxera; remarques sur l'emploi des insecticides. Extrait d'une lettre adressée à M. Dumas par M. P. Boiteau, délégué de l'Académie.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, dans la correspondance, un grand nombre de nouvelles demandes de graines des vignes du Soudan, annoncées par M. Lécard.

M. le Secrétaire perpétuel croit devoir, à ce sujet, donner lecture à l'Académie du passage suivant, qui forme la conclusion d'une brochure imprimée à Saint-Louis et récemment adressée par M. Lécard :

« Dans cette trop courte Notice, écrite sous forêt et en plein Soudan, je crois avoir démontré l'importance de ma découverte des vignes annuelles du centre de l'Afrique et la facilité de soumettre ces précieuses plantes à la culture, dans tous les pays qui jouissent de trois à quatre mois d'une température moyenne de 15 à 16 degrés de chaleur, aussi bien que dans les pays les plus chauds du globe... J'emporte du Soudan toutes les graines que j'ai pu recueillir pour les céder aux Sociétés, aux établissements publics et aux cultivateurs qui m'en feront la demande. Aucune confusion, aucune tromperie n'est possible; les pepins de mes vignes ne ressemblent nullement à ceux des vignes connues; personne n'en pourra vendre en mon nom; nul n'en possède et nul n'en pourra disposer que moi, si ce n'est M. Chantin, mon correspondant à Paris. J'ai subi des fatigues et des privations inouïes, sans compter d'autres sacrifices, exposé ma vie et peut-être perdu ma santé pour cette découverte. N'est-il pas juste que les premiers résultats, certainement les plus minimes, me soient attribués? »

M. Fremy, le millionnaire, directeur du Muséum, n'est pas de cet avis. Il ajoute qu'en effet M. Lécard se promet de retirer de sa provision de graines une somme extrêmement considérable : 500,000 francs.

Mais une lettre, adressée récemment au Muséum par le gouverneur du Sénégal, fait savoir que de nouveaux explorateurs, envoyés sur les traces de M. Lécard, rapporteront

prochainement à Saint-Louis la graine désirée, et qu'il sera facile alors d'en approvisionner gratuitement nos Sociétés savantes, et, par conséquent, nos cultivateurs.

M. Decaisne rappelle que le Muséum possède déjà et cultive depuis un certain temps cinq sortes de vignes à racines tuberculeuses, comme celles du Soudan. Il est d'avis de ne pas encourager les propositions de M. Lécard et d'attendre la réalisation des promesses du gouverneur du Sénégal.

Voilà ce qui s'appelle *couper la graine sous le pied* de ce pauvre M. Lécard. Qu'on lui donne au moins le prix de 300,000 francs, si les graines dont il a le premier parlé tiennent réellement ce qu'on en attend.

— Préparation d'une nouvelle substance alimentaire, la *nutricine*. Note de M. Ed. Moride. « Sachant l'intérêt que l'Académie attache aux questions d'alimentation, je viens l'entretenir d'un nouveau mode de préparation et de conservation des viandes, sous un très-petit volume et à un état de division extrême.

Je prépare, avec la viande fraîche, à la température ambiante et sans employer la cuisson, des poudres de viande dont je dépose quelques échantillons sur le bureau de l'Académie. La conservation de ces produits est illimitée, pourvu qu'on ne les expose ni à l'humidité, ni à une trop forte chaleur.

Mon procédé consiste à faire passer, dans des machines appropriées, de la viande crue désossée et privée de tendons, avec des substances alimentaires azotées, qui ont la propriété d'absorber l'eau de constitution de la viande et peut-être de former avec elle certaines combinaisons organiques encore indéterminées. On sèche le tout à l'air ou dans une étuve chauffée à basse température; on pulvérise ensuite et on tamise.

La poudre qui provient de cette opération est d'une belle couleur, grise ou jaunâtre et d'un goût agréable. En l'agglomérant avec de l'eau gommée, de l'albumine ou des graisses, on en constitue des tablettes, des cylindres et des cubes de tous poids, qu'on peut diviser ensuite, selon les besoins, pour en faire des potages, des sauces ou des biscuits.

Je crois devoir faire, à l'égard de ce produit, les remarques suivantes :

1° Cette poudre, à laquelle j'ai donné le nom de *nutricine*, renferme tous les éléments contenus dans la viande crue, et à l'état où ils s'y trouvent ; cela est si vrai, que le sang transformé en *nutricine* conserve toutes ses propriétés de solubilité, de coloration et de coagulation sous l'influence de la chaleur. La dissolution à froid du sang de la nutricine n'entre pas en putréfaction ; elle se recouvre seulement, au bout de plusieurs jours d'exposition à l'air, de quelques mucédinées.

2° La viande qui constitue la nutricine, n'ayant pas subi de cuisson, est d'une assimilation plus parfaite que la viande cuite.

3° A poids égal, la nutricine est plus azotée et plus nourrissante que la viande elle-même, puisque, d'une part, elle ne contient ni excès de graisse, ni tendons, ni peau, ni débris d'os, et que, d'autre part, on remplace les 750 grammes d'eau que l'on a enlevés à 1 kilogramme de viande par 750 grammes de pain ou de substances farineuses légèrement étuvées, substances qui contiennent, outre les hydrates de carbone, jusqu'à 2 pour 100 d'azote.

L'azote de la nutricine s'élève donc à plus de 5 pour 100 ; quand l'azote dans la viande fraîche n'est au maximum que de 4 pour 100.

Le même système de conservation, appliqué au sang ou à la viande de cheval, aux débris des abattoirs, donne des résultats avantageux pour la nourriture des chiens, des porcs, des poulets et des canards. »

— Sur les équations algébriques ; examen des propositions d'Abel. Note de M. E. West, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Recherches sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'effluve électrique, en présence d'un gaz étranger. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — « Dès les premiers travaux sur l'oxygène électrisé, on a su produire l'ozone aux dépens de l'air ; on

n'a cependant pas encore de données précises sur la transformation partielle de l'oxygène lorsque ce gaz est mélangé à l'azote, et à plus forte raison lorsqu'il se trouve en présence de gaz divers. Nous allons résumer nos expériences sur les mélanges d'oxygène avec le chlore, l'azote, l'hydrogène et le fluorure de silicium, et en comparer les résultats avec ceux obtenus par M. Berthelot en décomposant l'acide carbonique par l'effluve électrique.

1. Le chlore et l'oxygène libres étant regardés comme ne pouvant se combiner directement, on pouvait penser qu'un mélange de ces deux gaz fournirait de l'ozone et s'enrichirait en oxygène actif beaucoup plus rapidement qu'un mélange d'oxygène et d'azote. Mais nos expériences nous ont appris qu'un pareil mélange ne fournit pas d'ozone et qu'une très-petite quantité de chlore suffit pour s'opposer à la transformation isomérique de l'oxygène. Bien plus, si l'on introduit dans de l'oxygène ozonisé un volume même très-petit de chlore, l'ozone se détruit complétement, pendant l'acte de l'électrisation, en un temps comparable à celui qu'on avait dû employer pour le produire. Nous avons lieu de croire qu'il se forme un composé chloré dont l'instabilité donnera la clef de cette décomposition.

2. L'azote mélangé à l'oxygène permet de transformer en ozone une proportion d'oxygène généralement plus forte que si ce gaz était soumis seul à l'effluve sous la pression qu'il supporte dans le mélange gazeux.

3. L'hydrogène mélangé à l'oxygène ne s'oppose pas à la formation de l'ozone, ce qu'on aurait pu prévoir, M. Berthelot ayant observé que l'hydrogène et l'oxygène ne se combinent pas sous l'influence de l'effluve à faible tension. Nous avons constaté qu'à une même température et à une même pression d'oxygène, la proportion d'ozone est notablement plus grande en présence de l'hydrogène qu'en présence de l'azote.

4. L'oxygène, soumis à l'effluve en présence du fluorure de silicium, se transforme partiellement en ozone; la teneur en ozone, difficile à fixer rigoureusement, ne paraît pas inférieure à 0.40. Cette forte proportion d'ozone est obtenue avec un mode de décharge aussi différent que possible de la véritable effluve, car c'est la pluie de feu très-lumineuse, que nous avons décrite et indiquée comme le type le plus parfait de ce phénomène, qui détermine ici la transformation de l'oxygène.

5. Les résultats de ces expériences rappellent, par la forte proportion d'oxygène actif, ceux de M. Berthelot sur la décomposition de l'acide carbonique par l'effluve. Ils pourraient conduire à faire un choix entre les deux interprétations données des propriétés oxydantes que possèdent les produits de la décomposition de cet acide, savoir la formation d'un acide percarbonique ou la transformation en ozone d'un tiers au moins de l'oxygène mis en liberté, car les expériences faites avec le fluorure de silicium indiquent cette proportion d'ozone comme parfaitement compatible avec les propriétés de l'ozone dilué dans un gaz.

Quoiqu'on puisse réduire le rôle des décharges électriques, dans la transformation isomérique de l'oxygène, à placer momentanément ce gaz dans les conditions d'un corps susceptible de fixer de la chaleur, les équilibres obtenus par des décharges identiques sont seuls comparables, car cette identité est la seule garantie que les expériences ont été exécutées à une même température. Ainsi, rien de plus différent que les résultats obtenus par les étincelles et par les autres formes de la décharge, pluie de feu et effluve proprement dite, même dans de l'oxygène maintenu à température constante.

Dans l'étude de la transformation isomérique de l'oxygène, la distinction des différentes pluies de feu entre elles et avec l'effluve n'est donc pas moins nécessaire à signaler que celle, déjà ancienne, entre l'effluve et les étincelles.

— Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray. — *Conclusions* : « Lorsqu'à une température donnée, on fait passer du chlore dans une liqueur renfermant un excès de chlorure de plomb et des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, ce gaz, agissant d'abord sur le chlorure

dissocié par l'eau, forme du bioxyde de plomb et de l'acide chlorhydrique, entre lesquels s'établit un état particulier d'équilibre; la quantité d'acide augmentant, il se produit des quantités de plus en plus grandes de chlorhydrate perchloruré de plomb, toujours dissocié, de telle manière que la liqueur renferme constamment de l'acide chlorhydrique et du chlore libre, qui se dégage dès que sa proportion dépasse celle qui correspond au degré de dissociation du chlorhydrate dans les conditions de l'expérience. Les choses se passent ainsi, tant que la liqueur ne contient de l'acide chlorhydrique que sous la forme d'hydrate stable, mais dès qu'elle renferme de l'acide anhydre, comme la transformation des hydrates stables d'acide chlorhydrique en hydrates dissociables absorbe de la chaleur (1), la liqueur concentrée donne lieu à une réaction d'un autre ordre, due à l'action de l'acide anhydre de l'hydrate dissociable qu'elle renferme, et il s'établit un nouvel état d'équilibre; le chlorhydrate perchloruré se décompose à mesure que la quantité d'hydrate dissociable augmente, c'est-à-dire en même temps que la liqueur se concentre davantage; sa décomposition est, d'ailleurs, d'autant plus incomplète que la température à laquelle on opère est plus basse. En définitive, de même que la décomposition du chlorhydrate perchloruré de plomb a lieu par l'eau dans une liqueur étendue, elle a lieu aussi par l'acide chlorhydrique dans une solution concentrée. A une température constante, sa dissociation, d'abord très-considérable, diminue à mesure que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur, et elle passe par un minimum à partir duquel elle croît de nouveau quand la proportion d'acide chlorhydrique dissous augmente davantage. »

— Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec le chlorure et l'iodure de palladium. Note de M. Isambert, présentée par M. Debray.

— Sur la formation du chloroforme par l'alcool et le chlorure de chaux; équation de la réaction et cause du dégagement d'oxygène qui s'y manifeste. Note de M. A. Béchamp.

« Les auteurs, en général, se dispensent d'expliquer la réaction par laquelle l'alcool et le chlorure de chaux engendrent le chloroforme. Quant à ceux qui ont tenté de l'expliquer, ou bien ils ne sont pas d'accord, ou ils l'expriment par des équations inacceptables.....

Il y a longtemps que, dans mes Leçons à la Faculté de médecine de Montpellier, pour la clarté de l'enseignement, pour l'enchaînement des idées et pour rattacher la réaction à l'expérience célèbre qui a contribué à fonder la théorie des substitutions, j'ai essayé de me rendre compte de la réaction et d'expliquer le boursouflement et le dégagement gazeux qui se manifestent à un moment donné. Je me suis convaincu que ce gaz n'est pas l'acide carbonique, n'en contient même pas une trace appréciable : c'est de l'oxygène presque pur. Ce dégagement peut avoir deux causes, la réaction même qui fournit le chloroforme, ou une décomposition particulière de l'hypochlorite, ce qui, pour expliquer la réaction, conduit à deux systèmes d'équations, tous les deux calqués sur celle que M. Dumas a publiée jadis et qui est dans la mémoire de tous les chimistes; il se forme d'abord $C^4H^4O^2$ par la déshydrogénation, sans substitution, de l'alcool; puis naît le chloral par substitution, et c'est celui-ci qui, en prsésence de l'hydrate de chaux, produit le chloroforme.

*Premier système.* — Il suppose que la déshydrogénation de l'alcool se fait par le chlore, comme dans l'équation de M. Dumas, l'acide hypochloreux se décomposant en chlore qui réagit et en oxygène qui se dégage :

$$1^o\ C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + C^4H^4O^2,$$

$$2^o\ C^4H^4O^2 + Cl^6 = 3HCl + C^4HCl^3O^2,$$

$$3^o\ C^4HCl^3O^2 + CaOHO = C^2HO^3CaO + C^2H^3Cl.$$

$8^{éq}$ d'hypochlorite (8 CaO, ClO) interviendraient, et $8^{éq}$ d'oxygène deviendraient libres. Le dégagement d'oxygène est expliqué, sans doute, mais c'est beaucoup d'oxygène, et il

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 151 à 154.

faut convenir qu'on ne s'explique pas aisément cette décomposition de l'acide hypchloreux et ce chlore agissant sur l'alcool en présence des masses énormes d'hydrate de chaux qui existent dans le mélange réagissant.

*Second système.* — Il suppose que l'alcool va s'attaquer à l'acide hypochloreux lui-même, dans l'hypchlorite, dont le chlore et l'oxygène, à la fois, enlèvent à l'alcool l'hydrogène pour le constituer à l'état de $C^4H^4O^2$ (1); après quoi, l'oxygène et le chlore agissant toujours simultanément, l'un enlève l'hydrogène, auquel l'autre se substitue pour produire le chloral, que l'hydrate de chaux dédouble. On aurait donc successivement :

1° $C^4H^6O^2 + ClOCaO = HO + HCl + CaO + C^4H^4O^2 = 2\,HO + CaCl + C^4H^4O^2$;

2° $C^4H^4O^2 + 3\,ClOCaO = 3\,HO + 3\,CaO + C^2HCl^3O^2 = 3\,CaOHO + C^4HCl^3O^2$;

3° $C^4HCl^3O^2 + CaOHO = C^2HO^3CaO + C^2HCl^3$,

et ces trois équations, par l'élimination des termes communs aux deux membres, se réduisent à une seule qui représente l'équilibre final :

$$C^4H^6O^2 + 4\,ClOCaO = CaCl + 2\,HO + 2\,CaOHO + C^2HO^3CaO + C^2HCl^3,$$

laquelle fait clairement voir que, si l'acide formique est oxydé pour faire de l'acide carbonique, celui-ci naîtrait en présence d'une quantité plus que suffisante de chaux pour le retenir, puisqu'à l'hydrate qui se produit s'ajoute celui que comporte le procédé Hurant et Larocque. Cette équation, toutefois, n'est vraie que s'il est prouvé que, pendant la réaction qui produit le chloroforme, il ne se dégage pas de gaz oxygène ou autre. Mais, si elle résume toute la réaction, d'où vient l'oxygène dont j'ai parlé? et quelle est la cause du boursouflement qui a préoccupé certains auteurs?

L'oxygène doit venir de l'hypochlorite sans doute; mais, d'après les auteurs, voici dans quelles circonstances le chlorure de chaux le dégage : 1° quand on le chauffe, au rouge sombre, avec un peu de chaux éteinte (H. Sainte-Claire Deville); 2° quand on le fait bouillir en solution concentrée avec un peu de peroxyde de cobalt (formé en ajoutant un peu de sel de cobalt à la solution) (Fleitmann); 3° ou bien quand on remplace le peroxyde de cobalt par l'hydrate de peroxyde de fer ou par le bioxyde de cuivre (Bœttger).

Évidemment, aucune de ces circonstances n'est réalisée dans la préparation du chloroforme. Pour résoudre le problème et vérifier l'équation, j'ai fait les expériences suivantes :

1° J'ai mis le mélange : 100 grammes de chlorure de chaux, 50 grammes de chaux préalablement éteinte et 400 centimètres cubes d'eau, dans une cornue munie d'un récipient et d'un tube abducteur pour recueillir les gaz. Lorsque la température a atteint environ 80° centigrades, on y a introduit 15 grammes de chloroforme (la quantité que produirait le mélange avec l'alcool). Aussitôt, boursouflement et distillation du chloroforme. Pendant cette distillation, dégagement d'un peu d'air. Bientôt après, la température étant élevée jusqu'à l'ébullition du mélange, le dégagément gazeux a commencé, d'abord mélangé d'air et d'oxygène, puis d'oxygène très-pur, sans trace d'acide carbonique. Le contenu de la cornue devient d'un beau rouge par la formation d'un peu d'hypermanganate, grâce à la chaux, qui était manganésifère.

2° Le même mélange de chlorure de chaux, de chaux et d'eau, en même quantité, est chauffé seul. Dès que la température eut atteint le degré de son ébullition, le dégagement gazeux commença et bientôt on put recueillir de l'oxygène pur. Le mélange devint d'un beau rouge. La chaux est-elle une condition de ce dégagement? L'expérience suivante répond à la question.

3° 100 grammes de chlorure de chaux et 400 centimètres cubes d'eau, sans aucune addi-

(1) On conçoit, en effet, puisque l'alcool donne $C^4H^4O^2$ par le chlore comme par l'oxygène seul, qu'il le donne par les deux agissant à la fois, dans ClO.

tion, sont portés à l'ébullition dans le même appareil. Le dégagement commence presque aussitôt, et bientôt on recueille de l'oxygène pur, jusqu'à ce que le mélange dans la cornue se soit desséché. Le contenu de la cornue devient aussi d'un beau rouge. Le chlorure de chaux peut donc dégager de l'oxygène sans aucune addition, dans ces circonstances. J'étudie le phénomène au point de vue des applications.

4° La préparation du chloroforme est reprise. Le mélange (100 grammes de chlorure de chaux, 50 grammes de chaux vive préalablement éteinte et 400 centimètres cubes d'eau) est porté à environ 80° centigrades; on y ajoute alors 16 grammes d'alcool à 90 degrés : presque aussitôt, la réaction et le boursouflement se manifestent : le chloroforme distille en même temps. Aussi longtemps que le chloroforme distille, le gaz dégagé n'est que de l'air dilaté. Lorsque tout le chloroforme a distillé et que la température s'est élevée, un dégagement abondant d'oxygène se produit, très-pur, sans acide carbonique. Dans ces conditions, le contenu de la cornue ne devient pas rouge.

En résumé, le chloroforme se produit sans dégagement de gaz : le boursouflement est dû exclusivement au chloroforme, qui se trouve dans un milieu dont la température est plus élevée que son point d'ébullition et grâce à la tension de sa vapeur; le dégagement gazeux ne commence que lorsqu'il a complétement distillé et que la température s'élève pour atteindre celle qui est nécessaire pour faire bouillir le mélange de chlorure de chaux et d'eau. Bref, c'est le second système d'équations que l'expérience confirme. »

— Sur l'organisation et le développement des gordiens. Deuxième Note de M. A. Villot, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— M. E. du Treux, adresse une Note relative à un bolide observé à Amiens le 2 novembre, à quatre heures cinquante-huit minutes du soir. Ce bolide, dont le diamètre apparent était environ un sixième de celui de la lune, a surtout été remarquable par ses changements de couleur; il a été visible pendant dix à quinze secondes et a pris, en parcourant un arc de 20 à 25 degrés, des teintes successivement bleues, jaunes et rouges; à chaque changement de teinte correspondait une projection de parcelles brillantes.

— M. Daubrée présente, au nom de l'auteur, M. de Botella, inspecteur général des mines, la carte géologique de l'Espagne, qui vient d'être publiée et dont l'Académie avait déjà reçu le manuscrit en décembre 1878.

---

## SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

### Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 13 octobre 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, Eugène Dollfus, Durand, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Oscar Kœchlin, Kuhlmann, Jean Meyer, Jules Meyer, Nœlting, Prud'homme, Schæffer, Schœn, Stamm, O. Witt, Witz, Zurcher, G. Steinbach, Jeanmaire; total : vingt membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu est adopté.

M. Scheurer donne lecture d'une lettre de M. Caro au sujet de la découverte du procédé tannin-émétique, dans laquelle l'auteur approuve les décisions du Comité de chimie, mais en faisant observer que, selon lui, la découverte a été faite simultanément par M. Thomas Brooks et MM. Lloyd et Dale.

Cette lettre sera déposée aux archives.

M. Prud'homme présente un Mémoire sur une nouvelle matière colorante, qu'il obtient en traitant la céruléine par du chlorhydrate d'aniline à haute température. Le mélange entre en fusion et il se produit un fort dégagement d'acide chlorhydrique. L'opération est terminée lorsqu'un échantillon prélevé se dissout dans l'eau en brun jaune, sans trace de vert. On lave à l'eau bouillante et le résidu traité par l'alcool donne une solution jaune d'or à fluorescence verte. Cette solution, additionnée de bisulfite et d'ammoniaque, devient bleue et teint les mordants de fer en vert bleuâtre et ceux d'alumine en bleu. Le comité

remercie M. Prud'homme de son intéressante communication, qui sera insérée au prochain Bulletin.

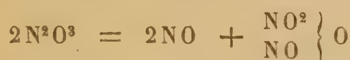
M. Witt communique au Comité des observations sur la dissociation de la chloropicrine. On savait que ce corps détone vers 130 degrés en dégageant des vapeurs rouges ; M. Witt a constaté qu'il se scinde nettement en une molécule d'oxychlorure de carbone et une molécule de chlorure de nitrosyle :

$$CCl^3NO^2 = COCl^2 + NOCl$$

La densité de vapeur de la chloropicrine, prise dans l'aniline bouillante, est à peu près exactement égale à la moitié de celle prévue par la théorie pour la formule $CCl^3NO^2$, ce qui confirme la dissociation.

MM. Krüger et Salzmann ont récemment décrit des matières colorantes obtenues par l'action de la chloropicrine sur l'aniline, la toluidine et autres bases, à 125 degrés. A cette température la chloropicrine commence à se dissocier, et c'est le chlorure de nitrosyle qui provoque la formation des colorants. Avec l'aniline il produit de l'amidoazobenzol, qui, sous l'influence de l'excès d'aniline, se transforme en induline.

La dissociation de la chloropicrine est intéressante en ce sens qu'elle est analogue à celle de l'anhydride azoteux en nitrate de nitrosyle ou hypoazotide et oxyde d'azote :



$$2N^2O^3 = 2NO + \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO \end{matrix}\right\} O$$

M. Camille Kœchlin recommande le naphtol pour la conservation des dissolutions d'albumine. Le naphtol est dissous dans son poids d'alcool ; cette teinture est étendue de quatre fois son volume d'eau d'adragante, renfermant le cinquième de son volume en ammoniaque, et cette préparation est ajoutée aux dissolutions d'albumine jusqu'à ce que le naphtol représente les deux centièmes de l'albumine sèche. Des proportions plus considérables coaguleraient l'albumine, et spécialement l'albumine d'œufs, qui est beaucoup plus sensible que celle du sang à l'influence de cet agent.

L'acide salicylique et les salicylates ne préviennent pas la corruption des albumines. L'infériorité des propriétés de cet antiseptique sur le naphtol ne serait-elle pas de nature à être prise en considération par la thérapeutique ?

Le naphtol est livré en ce moment à 4 francs le kilogramme par la Maison Durand et Huguenin de Bâle.

La séance est levée à sept heures moins un quart.

---

# DE L'ATTÉNUATION DU VIRUS DU CHOLÉRA DES POULES

Par M. L. PASTEUR.

(Mémoire présenté à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine, dans leur séance du 26 octobre.

Des divers résultats que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie sur l'affection vulgairement appelée *choléra des poules*, je prends la liberté de rappeler les suivants :

1° Le choléra des poules est une maladie virulente au premier chef.

2° Le virus est constitué par un parasite microscopique qu'on multiplie aisément par la culture, en dehors du corps des animaux que le mal peut frapper. De là la possibilité d'obtenir le virus à l'état de pureté parfaite et la démonstration irréfutable qu'il est seul agent de maladie et de mort.

3° Le virus offre des virulences variables. Tantôt la maladie est suivie de la mort ; tantôt, après avoir provoqué des symptômes morbides d'une intensité variable, elle est suivie de guérison.

4° Les différences que l'on constate dans la puissance du virus ne sont pas seulement le résultat d'observations empruntées à des faits naturels; l'expérimentateur peut les provoquer à son gré.

5° Comme cela arrive, en général, pour toutes les maladies virulentes, le choléra des poules ne récidive pas, ou plutôt la récidive se montre à des degrés qui sont en sens inverse de l'intensité plus ou moins grande des premières atteintes de l'affection, et il est toujours possible de pousser la préservation assez loin pour que l'inoculation du virus le plus virulent ne produise plus du tout d'effet.

6° Sans vouloir rien affirmer présentement sur les rapports des virus varioleux et vaccinal humains, il est sensible par les faits précédents que, dans le choléra des poules, il existe des états du virus qui, relativement au virus le plus virulent, font l'office du vaccin humain relativement au virus varioleux. Le virus vaccin proprement dit donne une maladie bénigne, la vaccine, qui préserve d'une maladie plus grave, la variole. Pareillement, le virus du choléra des poules présente des états de virulence atténuée qui donnent la maladie et non la mort, et dans de telles conditions que, après guérison, l'animal peut braver l'inoculation d'un virus très-virulent. La différence est grande cependant, à certains égards, entre les deux ordres de faits, et il n'est pas inutile de remarquer que, sous le rapport des connaissances et des principes, l'avantage est du côté des études sur le choléra des poules; tandis qu'on discute encore sur les relations de la variole et de la vaccine, nous avons la certitude que le virus atténué du choléra dérive du virus très-virulent propre à cette maladie, qu'on passe directement du premier de ces virus au second, en un mot, que leur nature fondamentale est la même.

Le moment est venu de m'expliquer sur l'assertion capitale qui fait le fond de la plupart des propositions précédentes, à savoir qu'il existe des états variables de virulence dans le choléra des poules : étrange résultat assurément, quand on songe que le virus de cette affection est un organisme microscopique qu'on peut manier à l'état de pureté parfaite, comme on manie la levûre de bière ou le mycoderme du vinaigre. Et pourtant, si l'on considère de sang froid cette donnée mystérieuse de la virulence variable, on ne tarde pas à reconnaître qu'elle est probablement commune aux diverses espèces de ce groupe des maladies virulentes. Où donc est l'unicité dans l'un ou l'autre des fléaux qui composent ce groupe? Pour ne citer qu'un exemple, ne voit-on pas des épidémies de variole très-graves à côté d'autres presque bénignes, sans que les différences puissent être attribuées à des conditions extérieures, de climat ou de constitution des individus atteints? Ne voit-on pas également les grandes contagions s'éteindre peu à peu pour reparaître plus tard et s'éteindre de nouveau?

La notion de l'existence d'intensités variables d'un même virus n'est donc pas faite, à la rigueur, pour surprendre le médecin ou l'homme du monde, quoiqu'il y ait un immense intérêt à ce qu'elle soit scientifiquement établie. Dans le cas particulier qui nous occupe, le mystère apparaît surtout dans cette circonstance que, le virus étant un parasite microscopique, les variations dans sa virulence sont à la merci de l'observateur. C'est ce que je dois établir avec rigueur.

Prenons pour point de départ le virus du choléra dans un état très-virulent, le plus virulent possible, si l'on peut ainsi dire. Antérieurement, j'ai fait connaître un curieux moyen de l'obtenir avec cette propriété. Il consiste à aller recueillir le virus dans une poule qui vient de mourir, non de la maladie aiguë, mais de la maladie chronique. J'ai fait observer que le choléra se présente quelquefois sous cette dernière forme. Les cas en sont rares, quoiqu'il ne soit pas très-difficile d'en rencontrer des exemples. Dans ces conditions, la poule, après avoir été très-malade, maigrit de plus en plus et résiste à la mort pendant des semaines et des mois. Lorsqu'elle périt, ce qui a lieu peu de temps après que le parasite, localisé jusque-là dans certains organes, a passé dans le sang et s'y cultive, on observe que, quelle qu'ait été la virulence originelle du virus au moment de l'inoculation, celui qu'on extrait du sang de l'animal qui a mis un si long temps à mourir

est d'une virulence considérable qui tue ordinairement dix fois sur dix, vingt fois sur vingt.

Cela posé, faisons des cultures successives de ce virus, à l'état de pureté, dans du bouillon de muscles de poule, en prenant chaque fois la semence d'une culture dans la culture précédente, et essayons la virulence de ces cultures diverses. L'observation démontre que cette virulence ne change pas d'une manière sensible. En d'autres termes, si nous convenons que deux virulences sont identiques lorsque, en opérant dans les mêmes conditions sur un même nombre d'animaux de même espèce, la proportion de la mortalité est la même dans le même temps, nous constaterons que pour nos cultures succcessives la virulence est la même (1).

Dans ce que je viens de dire, j'ai passé sous silence la durée de l'intervalle d'une culture à la culture voisine, ou, si l'on veut, la durée de l'intervalle d'un ensemencement à l'ensemencement suivant, et son influence possible sur les virulences successives. Portons notre attention sur ce point, quelque minime que paraisse son importance. Pour un intervalle d'un à huit jours, les virulences successives n'ont pas changé. Pour un intervalle de quinze jours, même résultat. Pour un intervalle d'un mois, de six semaines, de deux mois, on n'observe pas davantage de changement dans les virulences. Toutefois, à mesure que l'intervalle grandit, on croit saisir parfois, à certains signes de peu de valeur apparente, comme un affaiblissement du virus inoculé. Par exemple, la rapidité de la mort, sinon la proportion dans la mortalitè, subit des retards. Dans les diverses séries inoculées, on voit des poules qui languissent, très-malades, souvent très-boîteuses, parce que le parasite, dans sa propagation à travers les muscles, a atteint ceux de la cuisse; les péricardites traînent en longueur; des abcès apparaissent autour des yeux; enfin le virus a perdu, pour ainsi dire, de son caractère foudroyant. Allons donc encore au-delà des intervalles précités, avant la reprise et le renouvellement des cultures. Portons leurs durées à trois, à quatre, à cinq, à huit mois et plus, avant d'étudier la virulence des développements du nouvel être microscopique. Cette fois, la scène change du tout au tout. Les différences dans les virulences successives, qui jusque-là ne s'accusaient pas ou qui s'accusaient d'une manière douteuse, vont se traduire maintenant par des effets considérables.

Avec de tels intervalles dans les ensemencements, il arrive que, à la reprise des cultures, au lieu de virulences identiques, c'est-à-dire de mortalité de dix poules sur dix poules inoculées, on tombe sur des mortalités descendantes de neuf, huit, sept, six, cinq, quatre, trois, deux, une sur dix, et quelquefois même la mortalité est absente, c'est-à-dire que la maladie se manifeste sur tous les sujets inoculés et que tous guérissent. En d'autres termes, dans un simple changement du mode de culture du parasite, dans le seul fait d'éloigner les époques des ensemencements, nous avons une méthode pour obtenir des virulences progressivement décroissantes, et finalement un vrai virus vaccinal, qui ne tue pas, donne la maladie bénigne et préserve de la maladie mortelle.

Il ne faudrait pas croire que pour toutes ces atténuations les choses se passent avec une fixité et une régularité mathématiques. Telle culture qui attend depuis cinq ou six

(1) L'égalité dans la virulence, étant ainsi définie, ne doit pas être considérée comme une donnée absolue, parce qu'elle se trouve fonction du nombre des animaux inoculés. Que la mortalité soit la même dans deux séries de dix animaux, notre convention nous invite à dire que la virulence est la même pour les deux virus inoculés; une différence aurait pu s'accuser si l'on eût opéré, non sur deux séries de dix animaux, mais sur deux séries de cent. Que deux virus, inoculés chacun séparément à cent poules, fournissent des mortalités de soixante sujets dans un cas et de cent dans l'autre : l'épreuve, reprise sur dix, et dix poules seulement, pourra conduire, même dans plusieurs expériences successives, à l'égalité des virulences, si l'on s'en tient à notre convention sur la manière d'évaluer cette égalité. Or, nous voyons qu'en réalité elles différeraient dans les rapports de 60 à 100.

Toutefois, il faut adopter une convention, parce que, dans ce genre d'études, on est forcément limité par la convenance de ne pas pousser trop loin le nombre des victimes et de ne pas exagérer outre mesure la dépense toujours très-grande de ces expériences.

mois son renouvellement peut montrer une virulence toujours considérable, tandis que d'autres de même origine seront déjà très-atténuées après trois ou quatre mois d'attente. Nous aurons bientôt l'explication de ces anomalies, qui ne sont qu'apparentes. Souvent même il y a comme un saut brusque d'une virulence encore fort grande à la mort du parasite microscopique et pour un intervalle de peu de durée : en passant d'une culture à la suivante, on est surpris par l'impossibilité de tout développement ; le parasite est mort. La mort du parasite est d'ailleurs une circonstance habituelle et constante toutes les fois qu'avant la reprise des cultures on laisse s'écouler un temps suffisant.

Et maintenant l'Académie connaît le véritable motif du silence dans lequel je me suis renfermé et pourquoi j'ai réclamé la liberté d'un délai avant de l'informer de ma méthode d'atténuation. Le temps était un élément de ma recherche.

Au cours des phénomènes, que devient donc l'organisme microscopique? Change-t-il de forme, d'aspect, en changeant de virulence d'une manière aussi profonde? Je n'oserais pas affirmer qu'il n'existe pas certaines correspondances morphologiques entre le parasite et les virulences diverses qu'il accuse, mais je dois avouer qu'il m'a été jusqu'ici impossible de les saisir et que, si elles se montrent réellement, elles disparaissent, pour l'œil armé du microscope, devant la petitesse si grande du virus. Les cultures sont pareilles pour toutes les virulences. Si l'on croit parfois apercevoir de faibles changements, ils semblent bientôt n'être qu'accidentels, car ils s'effacent ou se produisent en sens inverse dans des cultures nouvelles.

Ce qui est digne de remarque, c'est que, si l'on prend chaque variété de virulence comme point de départ de nouvelles cultures successives faites à intervalles rapprochés, la variété de virulence se conserve avec son intensité propre. S'agit-il, par exemple, d'un virus atténué qui ne tue plus qu'une fois sur dix, il garde cette virulence dans ses cultures si les intervalles des ensemencements ns sont pas exagérés. Chose également intéressante, quoiqu'elle soit dans le sens des observations précédentes, un intervalle d'ensemencement qui suffit pour faire périr un virus atténué respecte un virus plus virulent qui peut bien en être atténué de nouveau, mais qui n'en meurt pas nécessairement.

Au point où nous sommes arrivés, une importante question se présente, celle de la cause de la diminution de la virulence.

Les cultures du parasite se font nécessairement au contact de l'air, parce que notre virus est un être aérobie et qu'à l'abri de l'air son développement n'est pas possible. Il est donc naturel de se demander tout d'abord si ce ne serait pas dans le contact de l'oxygène de l'air que réside l'influence affaiblissante de la propriété de virulence. Ne se pourrait-il pas que le petit organisme qui constitue le virus, restant abandonné en présence de l'oxygène de l'air pur, dans le milieu de culture où il vient de se multiplier, subisse quelques modifications qui se montreraient permanentes quand on soustrairait l'organisme à l'influence modificatrice? On peut, il est vrai, se demander en outre si quelque principe de l'air atmosphérique, autre que l'oxygène, principe chimique ou fluide, n'interviendrait pas dans l'accomplissement du phénomène, dont l'incomparable étrangeté autorise toutes les suppositions.

Il est aisé de comprendre que la solution de ce problème, au cas où elle relèverait de notre première hypothèse, celle d'une influence de l'oxygène de l'air, est assez facilement accessible à l'expérience : si l'oxygène de l'air, en effet, est l'agent modificateur de la virulence, nous pourrions vraisemblablement en avoir la preuve par les effets de la suppression de sa présence.

A cette fin, pratiquons nos cultures de la manière suivante. Une quantité convenable de bouillon de poule étant ensemencée par notre virus très-virulent, remplissons-en des tubes de verre aux deux tiers, aux trois quarts, etc., de leur volume; puis fermons ces tubes à la lampe d'émailleur. A la faveur de la petite quantité d'air restée dans le tube, le développement du virus va commencer, circonstance qui se traduit pour l'œil par un trouble croissant du liquide; le progrès de la culture fait peu à peu disparaître tout l'oxygène contenu dans le tube. Alors le trouble tombe, le virus se dépose sur les parois et le liquide de culture s'éclaircit. Il faut deux ou trois jours pour que cet effet se produise.

Le petit organisme est désormais à l'abri du contact de l'oxygène et il restera dans cet état aussi longtemps que le tube ne sera pas ouvert (1). Que va-t-il advenir cette fois de sa virulence? Pour plus de sûreté dans notre étude, nous aurons préparé un grand nombre de tubes pareils, et simultanément un nombre égal de flacons de la même culture, mais librement exposés au contact de l'air pur. Nous avons dit ce qu'il advient de ces cultures exposées au contact de l'air; nous savons qu'elles éprouvent une atténuation progressive de leur virulence: nous n'y reviendrons pas. Parlons seulement des cultures en tubes fermés, à l'abri de l'air. Ouvrons-les, l'un, après un intervalle d'un mois, et après avoir fait une culture par ensemencement d'une portion de son contenu, essayons-en la virulence, l'autre, après un intervalle de deux mois, et ainsi de suite pour un troisième, un quatrième, etc., tube, après des intervalles de trois, de quatre, de cinq, de six, de sept, de huit, de neuf, de dix mois. C'est là que je me suis arrêté pour le moment. Il est remarquable, l'expérience le prouve, que les virulences sont toujours semblables à celle du début, à celle du virus qui a servi à préparer les tubes fermés. Quant aux cultures exposées à l'air, on les trouve mortes ou en possession des plus faibles virulences.

La question qui nous occupe est donc résolue : c'est l'oxygène de l'air qui affaiblit et éteint la virulence (2).

Vraisemblablement, il y a ici plus qu'un fait isolé : nous devons être en possession d'un principe, On doit espérer qu'une action inhérente à l'oxygène atmosphérique, force naturelle partout présente, se montrera efficace sur les autres virus. C'est, dans tous les cas, une circonstance digne d'intérêt que la grande généralité possible de cette méthode d'atténuation de la virulence, qui emprunte sa vertu à une influence d'ordre cosmique, en qnelque sorte (3). Ne peut-on pas présumer dès aujourd'gui que c'est à eette influence qu'il faut attribuer, dans le présent comme dans le passé, la limitation des grandes épidémies?

Les faits que je viens d'avoir l'honneur de communiquer à l'Académie suggèrent des inductions nombreuses, prochaines ou éloignées. Sur les unes et les autres, je suis tenu à une grande réserve. Je ne me croirai autorisé à les présenter au public que si je parviens à les faire passer à l'état de vérités démontrées.

---

(1) Avec le temps l'aspect des tubes fermés change beaucoup, en ce sens qu'après leur agitation ils deviennent presque limpides. Les granulations dans lesquelles se résolvent les premiers articles du développement initial prennent une réfringence pareille à celle de l'eau et ne troublent le liquide que d'une manière insensible. Sont-ce de véritables germes qu'on puisse comparer, par exemple, aux corpuscules germes de la bactéridie charbonneuse? Je ne le crois pas. Il n'est pas probable que notre parasite donne lieu à de véritables germes. S'il était suivi de germes, on comprendrait difficilement que, soit au contact de l'air, soit en tubes fermés, il perdît à la longue toute vitalité, toute faculté de reproduction. En outre, lorsqu'il y a germes véritables, ceux-ci supportent une température plus élevée que l'organisme en voie de développement, sous sa forme d'articles. Rien de pareil n'a lieu pour le microbe du choléra des poules. Les vieilles cultures conservées au contact de l'air (je n'ai pas éprouvé encore les autres) périssent même à des températures inférieures à celles qui atteignent les cultures récentes. C'est un caractère habituel du groupe des microcoques.

(2) Puisque, à l'abri de l'air, l'atténuation n'a pas lieu, on conçoit que, si dans une culture au libre contact de l'air (pur) il se fait un dépôt du parasite en quelque épaisseur, les couches profondes soient à l'abri de l'air, tandis que les superficielles se trouvent dans de tout autres conditions. Cette seule circonstance, jointe à l'intensité de la virulence, quelle que soit, pour ainsi dire, la quantité du virus employé, permet de comprendre que l'atténuation d'un vase ne doit pas nécessairement varier proportionnellement au temps d'exposition à l'air.

(3) J'ai passé sous silence, dans cette Note, une question ardue dont l'étude m'a pris un temps considérable. Je m'étais persuadé (à vrai dire, je ne sais pourquoi) que tous les faits d'atténuation que j'observais s'expliqueraient, d'une manière plus conforme aux lois naturelles, dans l'hypothèse de mélanges en proportions variables et déterminées de deux virus, l'un très-virulent, l'autre très-atténué, que par l'existence d'un virus à virulence progressivement variable. Après m'être pour ainsi dire acharné à la recherche d'une démonstration expérimentale de cette hypothèse de deux seuls virus, j'ai fini par acquérir la certitude que telle n'était pas la vérité.

## NOUVELLES OBSERVATIONS
# SUR L'ÉTIOLOGIE ET LA PROPHYLAXIE DU CHARBON

Par M. PASTEUR.

(Présentées à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine, dans leur séance du 2 novembre.)

Ce n'est pas devant cette Académie qu'il y a lieu d'exalter la nécessité des recherches expérimentales pour éclairer les phénomènes naturels dont les causes nous sont encore inconnues. Alors même que, dans certains sujets, des solutions pratiques semblent se dégager des faits d'observation pure, la vérité n'est acceptée et ne devient féconde en applications suivies que le jour où elle a pour point d'appui des démonstrations rigoureuses.

La maladie désignée vulgairement sous les noms de *charbon, sang de rate, pustule maligne*,... est si anciennement connue, que certains auteurs sont portés à croire que ce fut une des dix plaies d'Égypte, sous les Pharaons. Néanmoins, c'est seulement dans le cours de ces derniers mois que nous avons pu en établir sûrement l'étiologie. Cette connaissance a fait surgir aussitôt dans l'esprit de tous, comme par une déduction obligée des faits nouveaux, un ensemble de mesures prophylactiques dont l'application, aussi simple qu'efficace, peut faire disparaître le fléau dans un nombre d'années très-restreint. Ce ne serait pas la première fois qu'une maladie se trouverait facilement combattue (je citerai l'exemple de la gale) à la suite de la découverte de sa véritable nature.

De divers côtés, j'ai reçu des témoignages rassurants sur les efforts qui seront tentés contre la fièvre charbonneuse par les propriétaires intéressés et par l'administration. S'il fallait ajouter de nouveaux stimulants à l'urgence des mesures à prendre et convaincre des bienfaits dont elles seront le point de départ, aucune communication ne serait mieux faite, pour contraindre l'interêt bien entendu des cultivateurs de nos départements où l'affection charbonneuse est enzootique, qu'une Note manuscrite qui m'a été confiée par M. Tisserand, le savant directeur du Ministère de l'agriculture et du commerce. Les lectures que j'ai faites récemment à l'Académie lui ayant rappelé le souvenir de cette Note et son existence dans ses papiers, il a été assez heureux pour la retrouver. Elle porte la date : *Janvier 1865*. C'est à cette époque, à la suite d'une conversation qu'il eut avec M. le baron de Seebach, ministre de Saxe à Paris, que celui-ci lui remit cette Note, tout entière écrite de sa main en langue française. Les faits qu'elle relate sont une confirmation si éclatante de l'étiologie du charbon que j'ai exposée récemment, en mon nom et au nom de mes collaborateurs, MM. Chamberland et Roux, que je demande la permission de l'insérer intégralement dans nos *Comptes rendus*. Elle est d'ailleurs aussi courte qu'instructive.

*Note remise par M. le baron de Seebach, ministre de Saxe à Paris (janvier 1865).*

« En 1843, un nouveau fermier prit l'administration de mon domaine.

Celui-ci comptait faire des améliorations sensibles, surtout rendre les terres plus fécondes par des engrais.

Dans ces contrées, les terres apportées pendant l'été dans l'étable des moutons, souvent remuées après avoir servi de litière aux bêtes pendant la nuit et après être restées recouvertes par la paille en hiver, servent d'engrais et ont beaucoup d'avantages. Près de la ferme, il y avait une bande de terrain assez étendue dans laquelle les bêtes avaient été enfouies depuis des temps immémoriaux. Elle apparaissait au fermier comme particulièrement apte à être préparée, par le procédé indiqué, pour servir d'engrais,

Le vieux berger s'opposa à ce que cette terre fût introduite dans l'étable, mais il ne put

obtenir qu'une modification aux dispositions arrêtées, en ce sens que l'on ne commença que par la moitié de l'étable.

Près de neuf cents bêtes étaient couchées sur la terre ainsi introduite; à côté il y avait les brebis, et le reste, dans le fond, hors de contact avec les premières. Pendant quelques jours les pertes n'étaient que normales; puis une nuit, deux et le lendemain six bêtes crevaient. On attribuait ces pertes à une cause quelconque et on laissait la terre dans l'étable. Le lendemain matin on trouva quarante-cinq bêtes crevées; une brebis de l'enclos juxtaposé avait partagé le même sort. Dans le cours de la même journée, cinquante bêtes étaient crevées.

Enfin la terre fut extraite de l'étable et celle-ci nettoyée, et une couche de fumier d'un pied d'épaisseur introduite dans l'étable. Pendant huit jours les pertes furent les mêmes, et ce n'est qu'alors qu'elles diminuèrent petit à petit. Pendant les quinze premiers jours, trois cent douze bêtes du premier enclos crevèrent et huit brebis de l'enclos juxtaposé. Dans la partie qui n'avait aucun contact avec la terre introduite, on n'eut à déplorer aucune perte.

La mortalité continua dans des proportions moindres tout l'hiver, de sorte que, jusqu'au moment de la toison, quatre cents bêtes étaient crevées. C'est à ce moment que j'obtins par cession l'administration de la ferme.

Les moutons crevés avaient été enfouis dans le même endroit, et la terre, après avoir été bien travaillée, avait été employée comme fumier pour une prairie sèche. J'envoie, par principe, les moutons au printemps sur ces sortes de prairies; je permis donc que les moutons allassent paître sur la prairie ainsi fumée, et d'autant plus facilement qu'il me semblait avantageux d'ameublir ainsi ces terres au moyen des moutons. En huit jours, je perdis treize bêtes, et je ne pus comprendre comment cette terre, ayant été exposée à la gelée et à l'air et travaillée après avoir été mélangée avec de la chaux et de la cendre, pouvait contenir encore des germes de maladie,

Afin de me convaincre encore plus complètement, je choisis dix des plus mauvaises bêtes, et je les laissai paître exclusivement sur cette prairie. En trois jours j'en perdis trois. Alors je cessai l'expérience, puisque j'avais acquis la preuve que cette terre contenait encore des éléments de contagion qui étaient communiqués aux bêtes lorsque leurs nez étaient restés en contact perpétuel avec elle.

On a l'habitude dans nos contrées de laisser en été les moutons pendant la nuit sur des terres que l'on veut préparer pour l'ensemencement. Lorsque les moutons crèvent, ils crèvent généralement pendant la nuit et sont enfouis sur le terrain même.

Mon berger avait une répugnance que je qualifiais de superstitieuse pour certains champs et ne voulait pas y laisser les animaux pendant la nuit. Il prétendait, sans en savoir la raison, que ces champs étaient malsains. Plus tard j'arrivai à la conclusion qu'il avait raison et je tâchai de m'en rendre compte.

Le terrain, au printemps, est très-dur et le travail, pour y creuser un trou suffisant pour y enfouir les bêtes, est très-pénible. On le fait par conséquent très-superficiellement et les cadavres sont très-facilement mis à découvert par les chiens. Ceci me paraissait fort dégoûtant et je donnai une bêche à mes bergers afin de les rendre à même de mieux enfouir leurs animaux.

Un jour, des chevaux attelés à une charrue s'enfoncèrent dans le terrain et furent aspergés par une matière putride; la charrue mit à découvert les restes d'un mouton en putréfaction; ceci me dégoûta, et j'ordonnai une vigilanee sévère sur la manière d'enfouir les bêtes.

Le coin du champ où cet incident était arrivé m'est resté clairement dans la mémoire. Le champ fut ensemencé cette année-là même avec du blé, et l'année suivante avec du trèfle. A la place en question, le trèfle vint avec profusion et à une hauteur extraordinaire. Un jour je m'aperçus que ce trèfle avait disparu et je ne doutai pas qu'il n'eût été volé.

Le lendemain matin, une femme vint en pleurant à la ferme me dire que sa chèvre était crevée et que sa vache était très malade.

Cette circonstance m'ouvrit les yeux, et je me rendis aussitôt dans son étable, où je constatai que la vache avait la maladie de la rate la plus prononcée. Le cadavre de la chèvre me fut apporté, et je constatai la même maladie.

La femme m'avoua qu'elle avait pris le trèfle justement à la place qui m'était restée dans la mémoire et qu'elle en avait nourri ses deux bêtes.

Il y avait près de deux ans que le mouton avait été enfoui, et le trèfle qui avait poussé à cette place avait répandu les germes de la maladie.

J'ordonnai aussitôt que tous les cadavres fussent apportés à un endroit désigné par moi, que j'entourai d'un fossé de 2 pieds et d'une barrière.

Depuis 1854, toutes les bêtes crevées sont enfouies à cette place, et il ne me reste plus qu'à indiquer les résultats de cette précaution : De 1849 à 1854 je perdis 15 à 20 pour 100 par an ; de 1854 à 1858, 7 pour 100 ; de 1860 à 1864, 5 pour 100 ; en 1863, 3 pour 100. »

Tels sont les précieux renseignements que contient cette curieuse Note. Aujourd'hui nous savons à quoi nous en tenir sur la véritable cause de l'infection qui s'empara des troupeaux de M. de Seebach. Elle ressort des faits que nous avons publiés récemment sur la culture du parasite charbonneux autour des cadavres des animaux enfouis et sur les germes, nés de cette culture profonde, que les vers, par leurs déjections, ramènent à la surface de la terre et sur les plantes qui y passent. Elle ressort également de cette décisive expérience où, quatre moutons ayant été parqués sur une fosse contenant une vache charbonneuse enfouie plus de deux ans et trois mois auparavant, à deux mètres de profondeur, un des quatre moutons mourait le huitième jour de son habitation sur la fosse, présentant toutes les lésions du charbon spontané et le sang rempli de filaments du parasite charbonneux. Je rappelle enfin que, depuis deux ans, toutes les tentatives que nous avons faites pour donner le charbon à des cobayes, soit avec la terre de la surface de cette fosse, soit avec les déjections des vers, ont eu des résultats positifs.

Dans les derniers jours du mois d'août, nous avons, M. Chamberland et moi, reproduit cette même expérience sur quatre nouveaux moutons, en les faisant parquer sur une fosse toute semblable à la précédente, dans la même prairie, avec cette seule modification, que des barbes d'orge, coupées en fragments de $0^m.01$ de longueur environ, furent jetées sur la terre de la fosse en même temps que la nourriture des moutons. Cette fois, un mouton mourut le sixième jour et un second le septième jour de leur habitation sur la fosse. Quatre moutons témoins nourris de la même manière, parqués à côté, mais non au-dessus d'une fosse, n'eurent aucun mal. Ces faits avertissent une fois de plus les cultivateurs du danger des aliments piquants, non macérés, quand il y a lieu de craindre qu'ils soient souillés par des germes charbonneux.

Dans la Beauce, on a remarqué depuis longtemps que la mortalité se déclare surtout après qu'on a commencé le parcage des troupeaux sur les chaumes. Deux circonstances contribuent, dans ces conditions, à une exagération de la mortalité relativement à ce qu'elle est à l'étable. Sur les chaumes, les occasions de blessures sont plus fréquentes et les moutons sont à tout moment exposés à rencontrer les sources mêmes des germes de charbon sur les points où, dans les années antérieures, ont été enfouis des cadavres charbonneux.

Quand on envisage les horribles maux qui peuvent résulter de la contagion dans les maladies transmissibles, il est consolant de penser que l'existence de ces maladies n'a rien de nécessaire. Détruites dans leurs principes, elles seraient détruites à jamais, du moins toutes celles dont le nombre s'accroît chaque jour, qui ont pour cause des parasites microscopiques. Comme tous les êtres, ces espèces parasitaires sont à la merci des coups qui peuvent les frapper. Bien différent est le groupe des affections qui accompagnent les manifestations de la vie, considérée en elle-même. L'humanité ne saurait être à l'abri d'une fluxion de poitrine, ni de mille accidents divers d'où peut naître la maladie avec toutes ses conséquences.

En ce qui concerne l'affection charbonneuse, je crois fermement à la facile extinction de ce fleau. Le monde entier pourrait l'ignorer, comme l'Europe ignore la lèpre, comme elle a ignoré la variole pendant des milliers d'années.

# DISCOURS

## PRONONCÉ A LA SECTION CHIMIQUE DE L'ASSOCIATION BRITANNIQUE

*Dans sa réunion d'août 1880*

Par MM. J.-H. Gilbert, Ph. D., F. R. S.

Président de la Section.

(Suite et Fin. — Voir le numéro de novembre, p. 1246.)

Les faits précédents suggèrent clairement la question suivante : Quel est le rôle de la chlorophylle dans le processus de la végétation? Ce rôle est-il, comme on l'admet généralement, d'effectuer d'une manière non encore bien connue l'assimilation du carbone, et ceci fait, la fonction est-elle terminée? Ou le rôle est-il principalement, comme Pringsheim l'a récemment suggéré, de protéger les cellules sous-jacentes et leur contenu contre les rayons lumineux qui seraient contraires aux processus secondaires que l'on a distingués comme croissance?

Quoiqu'il semble convenable que j'essaye de retracer devant vous un résumé des résultats portant sur les points dont nous nous occupons, les recherches entreprises depuis ces dernières années ont été si nombreuses et si variées que, pour les bien discuter, il faudrait occuper tout le temps et tout l'espace dont je puis disposer. Je dois donc me contenter de diriger votre attention sur ce sujet, et passer à d'autres considérations. On a vu que la plante peut recevoir de l'azote en abondance, qu'elle peut produire quantité de chlorophylle, qu'elle peut être soumise à l'influence d'une dose suffisante de rayons lumineux et que cependant elle peut ne pas assimiler assez de carbone. D'un autre côté, on a vu que les constituants minéraux peuvent se trouver largement représentés, et que cependant, à défaut d'une provision suffisante d'azote susceptible d'être absorbée, le défaut d'assimilation du carbone sera plus grand encore. En un mot, et en admettant la présence de toutes les autres conditions nécessaires au développement de la plante, on a vu que la quantité de carbone assimilé dépendait d'une provision convenable d'azote.

En général, et à un certain point de vue, on peut dire que le succès du cultivateur peut se mesurer par la quantité de carbone qu'il réussit à accumuler dans ses récoltes. Et comme la quantité de carbone assimilé dépend de la provision d'azote sous forme assimilable et à la portée des plantes, il est clair que, les autres conditions se trouvant remplies, les sources de l'azote de la végétation deviennent une question de première importance. Sont-elles les mêmes pour toutes les espèces de plantes? Doivent-elles être recherchées entièrement dans le sol, ou entièrement dans l'atmosphère, ou bien en partie dans l'un et en partie dans l'autre?

Ce sont ces questions que nous avons, M. Lawes et moi-même, discutées si souvent ensemble qu'il semblerait nécessaire de s'excuser d'en faire mention ici, considérant surtout que j'ai déjà revu ce sujet en partie devant cette section au meeting de Scheffield l'année dernière. Mais le sujet est toujours d'importance première pour l'agriculture, et je devais en parler dans une revue semblable à celle que j'ai entrepris de faire.

On se rappellera la conclusion de De Saussure, que les plantes n'assimilent pas l'azote libre ou non combiné de l'atmosphère, et qu'elles l'extraient de ses composés existant dans l'atmosphère et surtout dans le sol. Liebig aussi concluait que les plantes n'assimilent pas l'azote à l'état libre ou non combiné, mais que l'ammoniaque est leur source principale, et il prétend que la quantité d'ammoniaque provenant des pluies est beaucoup plus considérable que nous ne croyons.

Consultant nos publications précédentes quant aux détails complets concernant la plupart des points en question, je donnerai, aussi brièvement que possible, les faits principaux connus. En premier lieu, la quantité annuelle mesurable, ou mesurée jusqu'à pré-

sent, de l'azote en combinaison provenant de l'atmosphère; et en second lieu la quantité annuelle d'azote assimilé sur une surface donnée par différentes récoltes — de manière que l'on puisse juger si les sources atmosphériques mesurées suffisent aux besoins des productions agricoles ou, sinon, où nous devons chercher d'autres sources?

Parlons d'abord de la quantité d'azote combiné provenant de l'ammoniaque et de l'acide azotique des dépôts aqueux mesurés fournis par l'atmosphère.

Jugeant d'après les résultats de déterminations faites il y a plusieurs années, en partie par M. Way et en partie par nous-même, avec l'eau de pluie, etc., collectionnée à Rothamsted; d'après les résultats de nombreuses évaluations faites beaucoup plus récemment par le professeur Frankland dans les dépôts reçus à Rothamsted, ainsi qu'avec l'eau de pluie collectionnée en d'autres lieux; d'après les résultats obtenus par Boussingault en Alsace; d'après ceux de Marié-Davy, à l'Observatoire météorologique de Montsouris, à Paris; et d'après ceux de beaucoup d'autres en France et en Allemagne, nous conclûmes, il y a quelques années, que la quantité annuelle d'azote en combinaison provenant de l'atmosphère ne dépasserait pas 8 ou 10 livres par acre et par année dans les plaines de l'ouest de l'Europe. Des évaluations faites plus tard feraient croire que notre estimation était plutôt trop élevée qu'insuffisante. Mentionnons ici en passant que de nombreuses évaluations d'acide nitrique dans les eaux de drainage collectionnées à Rothamsted de terrains qui étaient restés un grand nombre d'années sans engrais, indiquent qu'il peut y avoir une perte annuelle considérable par le sol de cette manière; perte quelquefois plus grande peut-être que la quantité fournie annuellement par les eaux de pluie et reconnue par l'analyse.

Il faut remarquer, cependant, que la quantité d'azote en combinaison, surtout l'ammoniaque, est beaucoup plus considérable dans un volume donné du dépôt aqueux que dans la pluie; et je ne doute pas qu'il y en aurait plus de déposé dans les pores du sol sur une surface donnée que sur la même surface unie et non poreuse d'une jauge. Ce que nous savons, cependant, ne permet pas d'estimer avec la moindre certitude combien on en pourrait recueillir à part la quantité obtenue et déterminée dans les dépôts aqueux mesurés.

Le point suivant que nous considérons est celui-ci: quelle est la quantité annuelle d'azote obtenue sur une surface donnée pour les différentes récoltes, quand ces dernières croissent sans qu'il leur en soit fourni par les engrais? Les expériences faites à Rothamsted fournissent des faits importants à ce sujet. Ainsi, dans une période de trente-deux ans (jusqu'en 1875 inclusivement), le froment rendit une moyenne de 20 livres 7 dixièmes d'azote par acre par an, sans aucun engrais; mais le rendement annuel tomba d'une moyenne de plus de 25 livres pour les huit premières années, à moins de 16 livres pour les douze dernières de ces trente-deux années; et le rendement (avec plusieurs mauvaises saisons, il faut le dire) a encore diminué depuis.

Dans une période de vingt-quatre ans, l'orge rendit 18 livres 3 dixièmes d'azote par acre par an, sans aucun engrais; déclinant de 22 livres par an pour les premiers douze ans à 14 livres 6 dixièmes seulement pour les douze années suivantes.

Un engrais minéral complexe ajouté au froment et à l'orge ne causa aucune augmentation sensible dans le rendement d'azote de ces récoltes.

Une succession de soi-disantes « récoltes de racines » — le navet commun, le navet de Suède et la betterave (avec la culture de l'orge pendant un intervalle de trois ans après les huit premières années) — rendit avec l'aide d'un engrais minéral complexe une moyenne de 26 livres 8 dixièmes d'azote par acre, par an, pendant une période de trente et un ans. Le rendement tomba d'une moyenne de 42 livres pendant les premiers huit ans à 13 livres 1 dixième seulement (en betteraves) pendant les dernières cinq années des trente et un ans; mais il s'éleva un peu pendant les quatre ans qui suivirent quand les semences furent changées en betteraves.

Avec les récoltes de légumineuses, les haricots, on obtint pendant une période de vingt-quatre ans, 31 livres 3 dixièmes d'azote par acre et par an sans aucun engrais; et 45 livres 5 dixiémes avec un engrais minéral complexe, comprenant la potasse (mais sans azote).

Sans l'engrais le rendement tomba de 48 livres 1 dixième pendant les premiers douze ans à 14 livres 6 dixièmes pendant les derniers douze mois; et avec l'engrais minéral complexe il tomba de 61 livres 5 dixièmes pendant les premiers douze ans à 29 livres 5 dixièmes pendant les derniers douze ans.

De plus une rotation ordinaire dans les récoltes de navets, d'orge, de luzerne ou de haricots et de froment donna pendant une période de vingt-huit ans une moyenne de 36 livres 8 dixièmes par acre, par an, sans engrais, et de 45 livres 2 dixièmes avec du superphosphate de chaux seul, employé une fois tous les quatre ans, pour la récolte de racines. Mais, sans engrais et avec le superphosphate de chaux seul, on trouva un déclin considérable dans les dernières années.

Un exemple très-remarquable de rendement d'azote est le suivant : les résultats obtenus quand l'orge succède à l'orge, c'est-à-dire quand une récolte de graminées succède à une autre, contrastent avec ceux que l'on obtient quand une récolte de légumineuses, de luzerne, intervient entre deux récoltes de céréales. Ainsi, après le développement de six récoltes successives de grains par les engrais artificiels seuls, le champ ainsi traité fut divisé en deux parties égales en 1873. On fit croître sur l'une des deux parties de l'orge et sur l'autre de la luzerne. L'orge rendit 37 livres 6 dixièmes d'azote par acre, mais les trois récoltes de luzerne en donnèrent 131 livres 3 dixièmes. L'année suivante, en 1874, l'orge succéda à la fois à l'orge et au trèfle dans le champ. Là où l'orge s'était d'abord développée et avait rendu 37 livres 3 dixièmes d'azote par acre, ont obtint alors 39 livres 1 dixième ; mais là où le trèfle avait été planté et où il avait donné 131 livres 3 dixièmes d'azote, l'orge lui succédant donna 69 livres 4 dixièmes ou 30 livres 3 dixièmes de plus après l'enlèvement de 151 livres 3 dixièmes en luzerne qu'après l'enlèvement de 37 livres 3 dixièmes seulement en orge.

Ce résultat curieux n'était nullement accidentel. L'expérience nous apprend que le développement et l'enlèvement d'une récolte de légumineuses très azotées laisse le terrain dans d'excellentes conditions pour la croissance d'une récolte de graminées, qui exige d'une manière caractéristique un engrais azoté ; et l'évaluation de l'azote dans les nombreux échantillons de sol pris dans les deux portions du champ, après l'enlèvement de l'orge et de la luzerne respectivement, nous montre beaucoup plus d'azote, surtout pour les premiers neuf pouces de profondeur, dans les échantillons de la portion où croissait la luzerne que dans ceux de la portion où l'orge se développait. Ici donc, la surface du sol avait été du moins considérablement enrichie en azote par le développement et l'enlèvement d'une récolte très-hautement azotée.

Enfin on fit croître de la luzerne sur une petite portion de terrain qui servait à la culture ordinaire d'un jardin depuis probablement deux ou trois siècles. Pendant le cours de la quatrième année après le commencement de l'expérience, le sol contenait dans ses couches supérieures environ quatre fois autant d'azote que le terrain arable qui l'environnait; et il se trouvait probablement également riche en autres constituants. On estime la quantité d'azote retirée des récoltes de luzerne à très-près de 200 livres par acre et par année, c'est-à-dire à dix fois autant que pour les récoltes de céréales, et plusieurs fois autant que pour n'importe quelle autre récolte arable ordinaire ; et quoique le rendement continue à être très-considérable, il y a une chute marquée pour la seconde moitié de la période comparée à la première.

Naturellement, les calculs du produit de quelques mètres carrés évalués en acres ne peuvent être qu'approximativement corrects.

Mais il ne peut du moins y avoir aucun doute que la quantité d'azote enlevée annuellement a été très-grande, et de beaucoup plus considérable que celle qu'il serait possible d'atteindre sur un terrain arable ordinaire où nous n'avons pu réussir à obtenir un développement de luzerne que pendant une période d'années très-limitée.

Montrons un autre exemple de la quantité d'azote enlevée d'une étendue donnée de terrain avec différentes espèces de récoltes, c'est-à-dire, montrons les résultats obtenus quand des plantes de la famille des graminées, des légumineuses, etc., se développent ensemble, comme dans les herbages mélangés des terres herbacées.

Il est nécessaire de vous rappeler ici que les récoltes des graminées développées séparément sur des terres arables — comme le froment, l'orge ou l'avoine — contiennent une moyenne comparativement petite d'azote et en assimilent une quantité comparativement petite pour une surface donnée. Cependant les engrais azotés ont généralement un effet remarquable en favorisant le développement de ces récoltes. Les récoltes de légumineuses hautement azotées (comme les haricots et la luzerne) fournissent d'un autre côté, et comme on l'a déjà vu beaucoup plus d'azote sur une surface donnée ; et cependant elles ne profitent aucunement d'une manière caractéristique par l'application directe d'engrais azotés ; tandis que, et nous l'avons montré, leur croissance est considérablement augmentée et ils rendent beaucoup plus d'azote, sous l'influence d'engrais purement chimiques, surtout d'engrais à la potasse. En se rappelant ces faits, on trouvera les résultats suivants obtenus avec les herbages mixtes des terrains herbacés tout à fait naturels.

Un carré de ces herbages laissé entièrement sans engrais fournit pendant plus de vingt ans une moyenne de 33 livres d'azote par acre, par an. Pendant la même période un autre carré qui recevait annuellement un engrais minéral composé, avec de la potasse pendant les six premières années, mais sans potasse pendant les dernières quatorze années, fournit 55 livres 6 dixièmes d'azote par acre, par an. Sans engrais il y eut déclin dans le rendement pendant les dernières années ; avec l'engrais minéral partiel il y eut un déclin plus grand ; mais avec l'engrais minéral complet pendant toute la période, il y eut augmentation dans le rendement de l'azote même pour les dernières années.

Les herbages croissant sans engrais comprenaient environ cinquante espèces, représentant à peu près vingt familles naturelles ; ceux qui se développaient avec la provision limitée de potasse comprenaient moins d'espèces, mais une plus grande quantité du produit, surtout dans les premiéres années, consista en espèces légumineuses, et le rendement en azote fut plus considérable. Enfin le carré qui recevait de la potasse tous les ans donna plus d'herbes légumineuses encore et, par conséquent, plus d'azote.

Les points les plus saillants, remarquables par ces exemples, sont les suivants :

1° Sans engrais azoté, les récoltes des graminées fournirent annuellement, pendant un grand nombre d'années successivement, beaucoup plus d'azote sur une surface donnée qu'on ne peut en admettre dans la quantité d'azote en combinaison tombant annuellement de l'atmosphère dans les dépôts aqueux mesurés. (Pluviomètres.)

2° Les récoltes de racines donnèrent plus d'azote que les récoltes de céréales, et les récoltes de légumineuses en fournirent beaucoup plus encore.

3° Dans tous les cas — qu'il s'agisse de récoltes de céréales, de racines, de légumineuses, ou d'une rotation de récoltes — *le déclin dans le rendement annuel de l'azote, quand il n'en fut pas fourni, était très-considérable.*

Comment peut-on expliquer ces résultats ? D'où vient l'azote ? et surtout d'où en vient la quantité beaucoup plus considérable absorbée par les plantes des légumineuses et de quelques autres familles que par les plantes des graminées ? Et, en dernier lieu, quelle est la signification de cette grande chute dans le rendement de l'azote, là où il n'en est pas fourni dans l'engrais ?

Plusieurs explications ont été proposées. On a admis que l'azote en combinaison provenant annuellement de l'atmosphère est en quantité beaucoup plus considérable qu'on ne croyait d'abord, et que cette quantité suffit pour les besoins du développement annuel. On a supposé que « les plantes à larges feuilles » possèdent le pouvoir d'aborber sous certaine forme l'azote de l'atmosphère à un degré ou d'une manière que ne possédait pas les graminées à feuilles étroites. On a dit que dans les derniers stages de la décomposition de la matière organique du sol, de l'hydrogène est mis en liberté, que cet hydrogène à l'état naissant entre en combinaison avec l'azote de l'atmosphère et forme ainsi de l'ammoniaque. On a émis l'opinion que l'ozone peut se développer pendant l'oxydation des matières organiques du sol, et que, s'unissant à l'hydrogène en liberté, l'acide azotique était formé. Enfin quelques auteurs ont conclu que les plantes assimilent l'azote libre

de l'atmosphère et que certaines espèces de plantes possèdent ce pouvoir absorbant à un degré plus élevé que d'autres.

Nous avons à plusieurs reprises discuté ces vues si variées, et nous avons donné les raisons qui nous font conclure qu'aucune des explications énumérées plus haut ne peut faire comprendre le phénomène de la croissance.

Limitant ici notre attention à la question de l'assimilation de l'azote libre par les plantes, il semble clair que si ce fait était établi, la plupart de nos difficultés s'effaceraient.

Cette question a été le sujet de beaucoup de recherches expérimentales, depuis le moment où Boussingault commença à s'en occuper, vers l'année 1837, jusqu'à presque aujourd'hui.

Il y a environ vingt ans on fit des études étendues à Rothamsted.

En publiant les résultats de ces recherches, celles d'autres investigateurs qui y avaient rapport furent discutées dans leur entier, et quoiqu'il y eût conflit évident entre les opinions, nous pensâmes alors, et c'est encore notre avis aujourd'hui, que la balance de l'évidence directe à ce sujet penche décidément contre la théorie de la supposition, de l'assimilation par les plantes de l'azote libre ou non combiné. C'est, du reste, un des meilleurs arguments que nous puissions offrir en faveur de notre opinion que le manque d'explication de la théorie contraire.

Non-seulement la balance de l'évidence expérimentale directe penche contre l'admission de l'assimilation d'azote libre par les plantes; mais il nous semble encore que la balance des faits existant indirectement penche en faveur d'une autre explication de nos difficultés.

J'ai demandé quelle était la signification du déclin graduel des produits de nos différentes récoltes, alors qu'elles se développent d'une manière contraire sans engrais azoté? Cela ne peut s'expliquer, parce que le développement continuel pendant des années d'une même récolte sur le même terrain laisserait après lui, dans le sol, des résidus nuisibles aux récoltes de même nature qui les remplacent; car (à l'exception des haricots) on a cultivé plus de récoltes de même nature, se succédant depuis des années sur le même terrain, que dans le reste du pays en général, dans des conditions de rotation et de traitement ordinaire, — pourvu, toutefois, que le sol se trouvât dans des conditions convenables.

On ne peut pas non plus expliquer la diminution des produits ni du rendement en azote par la supposition d'un manque de constituants minéraux convenables dans le sol. Car on a vu que les céréales rendaient peu en plus et déclinaient presque autant que s'ils étaient privés d'engrais, quand on se servait d'un engrais minéral complet. Ce dernier n'était vraiment utile que quand on y ajoutait une provision suffisante d'azote. Quant à ce qui concerne les récoltes de racines, le rendement d'azote, quoiqu'il déclinât beaucoup, fut d'abord et en moyenne plus considérable qu'avec les céréales.

Pour les légumineuses qui exigent tant d'azote, il faut remarquer que, dans les terres arables ordinaires, le rendement ne s'est maintenu sous aucune condition d'engrais, et le déclin fut presque aussi marqué avec des engrais minéraux que sans engrais aucun. Comparés avec le développement des légumineuses dans les terres arables, les résultats remarquables obtenus avec les trèfles de jardin sembleraient indiquer clairement qu'il faut considérer ce sujet comme une question de sol et non de provenance atmosphérique. Et le fait que toute autre récolte donne des résultats très-satisfaisants même sur une terre arable ordinaire, quand les engrais convenables sont appliqués, est aussi une preuve qu'avec cette terre, c'est de même une question de sol et non de provenance atmosphérique.

Mais nous avons d'autres preuves conduisant à la même conclusion. Malheureusement, nous n'avons pas d'échantillons, sur lesquels nous puissions compter, du sol des différents terrains d'expériences, échantillons qui auraient été pris au commencement de chaque expérience et ensuite à des intervalles marqués. Cependant, nous avons dans quelques cas assez de preuves pour montrer si l'azote du sol a ou n'a pas subi de diminution par le développement continu de récoltes sans engrais azoté.

Nous avons ainsi déterminé, à plusieurs périodes successives, l'azote dans le sol d'un

terrain de froment privé continuellement d'engrais; les résultats montrent qu'il s'y fait une réduction graduelle de l'azote de ce sol, et, autant que nous en puissions juger, la diminution est à peu près égale à la quantité d'azote prise par les récoltes; la quantité supposée reçue par les pluies annuelles est balancée à peu près par la quantité perdue par le terrain comme nitrates dans l'eau de drainage.

Dans le cas du sol des récoltes de racines non interrompues, pour lequel le déclin dans le rendement d'azote de la récolte fut si marqué, la moyenne de l'azote, après que l'expérience eut été continuée pendant vingt-sept ans, fut trouvée plus basse là où l'azote n'avait pas été appliqué que dans n'importe quelle autre terre arable sur la ferme où se faisait l'expérience.

Dans les expériences sur les herbages mixtes, le sol du terrain qui, sous l'influence d'un engrais minéral mixte comprenant la potasse, avait donné une si grande quantité d'herbes légumineuses et une somme si considérable d'azote, montra, après une période de vingt ans, une moyenne beaucoup plus basse d'azote que celle d'aucun autre terrain de la série.

En dernier lieu, les déterminations d'azote du sol de jardin qui rendit tant d'azote sous forme de trèfle, déterminations faites sur des échantillons pris pendant la quatrième et la vingt-sixième année des vingt-sept ans d'expérience, montrent une diminution très-grande de la moyenne de l'azote. La diminution, à la profondeur de 9 pouces seulement, représente environ les trois quarts de la quantité estimée enlevée par le trèfle pendant la période intermédiaire, et tout indique qu'une réduction considérable existe aussi dans les couches plus profondes. Il faut supposer, cependant, qu'il peut se produire des pertes autrement que par les récoltes seules.

Une question :

N'avons-nous pas dans ces faits, — que des récoltes d'espèces différentes peuvent se développer entièrement, pourvu que le sol soit mis dans des conditions convenables; que sans engrais azoté, le rendement d'azote de la récolte décroît rapidement, et qu'il se fait en même temps une chute dans la moyenne de l'azote du sol, — n'avons-nous pas dans ces faits une preuve évidente indiquant le sol plutôt que l'atmosphère, comme la source de l'azote de nos récoltes?

Je dirai, à ce sujet, que l'on peut évaluer l'azote du sol arable ordinaire de Rothamsted :

A environ 3000 livres par acre pour les premiers 9 pouces de profondeur;
A environ 1700 livres pour les seconds 9 pouces;
Et à environ 1500 livres pour les troisièmes 9 pouces.
On a un total d'environ 6200 livres par acre à la profondeur de 27 pouces.

Il est intéressant de mentionner ici qu'un échantillon d'argile d'Oxford, provenant de l'exploration à Sub-Wealden, à une profondeur de 500 à 600 pieds (et qui me fut donné, il y a quelques années, par le professeur Ramsay, président de l'Association), montrent, d'après l'analyse faite à Rothamsted, environ la même quantité d'azote que le sol de Rothamsted à une profondeur d'environ 4 pieds seulement.

Enfin, dans une lettre, reçue de Boussingault il y a quelques années, et où il développe les sources de l'azote de la végétation, il dit :

« De l'atmosphère, parce qu'il nous fournit de l'ammoniaque sous forme de carbonates, de nitrates ou de nitrites et de poussières de plusieurs espèces. Théodore de Saussure fut le premier à démontrer la présence de l'ammoniaque dans l'air et, par conséquent, dans les eaux météoriques. Liebig exagéra l'influence de cette ammoniaque sur la végétation, puisqu'il alla jusqu'à nier l'utilité de l'azote qui fait partie de l'engrais récolté sur la ferme. Cette influence est cependant réelle et se comprend dans des limites qui se trouvent récemment indiquées dans les recherches remarquables de M. Schlœsing.

Du sol, qui, tout en fournissant aux récoltes les substances alcalines minérales, leur donne aussi l'azote au moyen de l'ammoniaque et des nitrates, qui se forment dans le sol aux dépens des matières azotées contenues dans le diluvium, base de la terre végétale.

Dans ces matières, l'azote existe à l'état de combinais n stable; elles ne deviennent fertilisantes qu'à l'aide du temps. Si nous tenons compte de leur immensité, les dépôts de la dernière période géologique peuvent être considérés comme un fonds inépuisable d'agents fertilisants. Des forêts, des prairies et certaines vignes n'ont d'autre engrais que ce qui leur est fourni par l'atmosphère et par le sol.

Puisque la base de toutes les terres cultivées contient les matériaux capables de donner naissance aux combinaisons azotées et aux substances minérales assimilables par les plantes, il n'est pas nécessaire de supposer que dans un système de culture, l'excès d'azote trouvé dans les récoltes provient de l'azote en liberté dans l'atmosphère. Quant à l'absorption de l'azote de l'air par la terre végétale, je ne connais pas une seule observation irréprochable qui l'établisse; non-seulement la terre n'absorbe pas l'azote, mais encore elle en émet, comme vous avez pu le voir avec M. Lawes, comme Reiset l'a montré avec la bouse, etc., comme M. Schlœsing et moi l'avons prouvé dans nos recherches sur la nitrification.

« S'il est un fait parfaitement démontré en physiologie, c'est celui de la non-assimilation de l'azote à l'état libre par les plantes; et je puis ajouter par les plantes d'ordre inférieur, comme les mycodermes et les champignons. » (Traduction.)

Si, donc, nos sols sont sujets à une déperdition continue d'azote par le drainage, quantité plus considérable dans bien des cas que celle qu'ils reçoivent de l'atmosphère en azote combiné — si l'azote de nos récoltes s'obtient surtout du sol et non de l'atmosphère — et si, dans le cas où il n'en vient pas du dehors, nous nous servons de ce qu'on pourrait appeler la réserve d'azote du sol elle-même — n'y a-t-il pas, pour beaucoup de sols au moins, autant de danger de l'épuisement de leur azote que l'on en a supposé de l'épuisement de leurs constituants minéraux?

J'avais espéré parler plus longuement des sols au sujet desquels tant de recherches ont été faites depuis quelques années, mais dont nous avons encore tant à apprendre. Je dois, cependant, m'occuper maintenant d'autres matières.

J'ai jusqu'ici appelé votre attention sur quelques points importants intéressants : les sources des constituants de nos récoltes; je vais maintenant, d'une manière succincte, en mentionner quelques-uns se rapportant à la composition, et d'autres se rapportant aux usages des récoltes elles-mêmes. Quant à la composition, je dois m'en tenir à indiquer quelques faits connus à propos de la condition de l'azote dans nos diverses récoltes; quoique mon intention eût été de parler des hydrates de carbone, et surtout des membres divers du groupe des celluloses.

Quant à l'azote — dans nos premières expériences sur la nourriture à donner aux animaux, faites en 1847, 1848 et 1849, et dont les résultats furent publiés dans la dernière année mentionnée — nous trouvâmes que, pour les racines succulentes, non-seulement elles étaient sans valeur comme nourriture proportionnellement à leur richesse en azote, mais encore quand la moyenne de ce dernier élément était plus élevée qu'une certaine moyenne normale, indiquant une succulence relative et un manque de maturité, elles devenaient positivement nuisibles aux animaux. Cette variation dans le résultat était si marquée, selon la condition de maturité, etc., de la nourriture en usage, que, en faisant la revue des résultats des expériences faites jusque-là, revue lue devant cette section de l'Association britannique, au meeting de Belfast en 1852 (et qui fut publiée en entier dans le volume annuel), (1) nous établîmes que le mode d'évaluation de la quantité de composés protéiformes en multipliant la moyenne d'azote par 6.3 était loin d'être exacte, surtout appliqué à la nourriture végétale succulente, et que l'on devrait déterminer les composés individuels. Le personnel du laboratoire de Rothamsted était alors bien moins nombreux qu'il n'est aujourd'hui, et pressés par beaucoup d'autres sujets, il nous fut impossible à ce moment de diriger nos recherches dans cette voie.

Ce n'est vraiment que depuis les derniers dix ans ou environ que cette question a été

(1) Composition de la nourriture, relativement à la respiration et au pâturage des animaux.

traitée d'une manière systématique; mais nous devons déjà des résultats importants à ce sujet à MM. E, Schulze, A. Urick, Church, Sachsse, Maercker, Kellner, Vines, Emmerling, et d'autres encore.

La connaissance que nous en avons acquise jusqu'à présent est encore très-imparfaite. Mais le sujet se trouve étudié à deux différents points de vue — au point de vue du physiologiste s'occupant de végétation et à celui du chimiste-agriculteur. Le physiologiste cherche à retracer les changements qui se passent dans la germination de la graine, et pendant la vie de la plante, jusqu'à la production d'une nouvelle graine. Le chimiste-agriculteur prend les différents produits végétaux tels qu'ils se trouvent pour l'usage de la ferme ou pour le marché. Et comme une proportion considérable des productions — telles que herbes, foin, racines, tubercules, et autres produits verts — ne sont pas à l'état de développement complet, c'est un fait très-important de savoir si, oui ou non, une grande partie des éléments azotés de ces produits se trouve dans des conditions à ne pas pouvoir servir aux animaux qui en font leur pâture?

Nous ne pouvons pas dire que la totalité de l'azote dans les graines dont nous nous occupons existe à l'état d'albuminoïdes. Mais nous pouvons croire, sans crainte d'erreur, que plus elles approchent de la maturité parfaite, moins elles contiennent de substances azotées non albuminoïdes; et dans le cas des graines des céréales, au moins, il est probable qu'à un état de maturité réellement parfaite, elles contiendront presque tout leur azote sous forme d'albuminoïdes. Avec quelques graines de légumineuses et d'autres, qui contiennent des corps azotés particuliers, ces phénomènes peuvent varier plus ou moins.

Mais quelle que soit la condition des corps azotés que nous plantons et cultivons, il se fait au moment de la germination un changement essentiel. Les albuminoïdes sont transformés en peptones ou en corps léur ressemblant, ou bien se changent en différents composés amidonnés ou autres. Ces transformations en corps plus solubles et plus diffusibles sont essentielles, on le suppose, à la liberté de leurs migrations et à leur adaptation au développement.

Dans la germination, surtout de quelques graines de légumineuses, on a trouvé de l'asparagine comme produit de la dégradation des albuminoïdes; mais il semblerait que ce produit disparaît à mesure que les parties vertes se développent. Mais, maintenant, la plante commence à recevoir l'azote du sol, sous forme de nitrates ou d'ammoniaque, et il semblerait que ce sont les amides, en apparence, comme stage intermédiaire dans la formation des albuminoïdes, qui constituent en proportion considérable les corps azotés développés. Quoi qu'il en soit, de tels corps se trouvent en abondance dans la plante avant sa maturation, et leur nombre diminue à mesure que la plante ou les diverses parties qui la composent approchent de la maturité.

Non-seulement avons nous ainsi, dans les produits végétaux non mûris, une proportion plus ou moins grande et quelquefois considérable de corps azotés formés dans la plante sous forme de composés amidonnés, mais nous pouvons encore en avoir beaucoup dans les sucs sous la forme d'acide azotique ou d'ammoniaque, etc. Ainsi, E. Schulze détermina l'acide nitrique dans diverses « racines » et il trouva que, dans quelques betteraves, plus d'un tiers de tout l'azote y existait sous cette forme, et environ un dixième comme ammoniaque. A Rothamsted, nous en avons trouvé dans nos expériences une proportion extrêmement variable sous forme d'acide azotique; cette proportion variait selon la grosseur, la richesse en sucs, ou le degré de maturité des racines; la règle était que les racines les plus mûres et les moins azotées en donnaient une quantité moindre, tandis que les plus succulentes, non encore mûries et hautement azotées, en fournissaient le plus. Dans quelques cas, cette quantité monta de 20 jusqu'à presque 30 pour 100 de la totalité de l'azote.

Dans d'autres produits végétaux non encore mûrs, on a trouvé de l'acide azotique et de l'ammoniaque, mais, autant que je puisse me rappeler, chez aucun d'eux la quantité n'était aussi considérable que dans les « récoltes de racines, » surtout avec les betteraves. Dans d'autres, encore assez nombreux, cependant, la quantité paraît très-minime ;

et il est à remarquer que quoiqu'on en trouve tant dans les « racines », on n'en rencontre que peu ou pas du tout dans les pommes de terre.

Il n'est donc pas étonnant que, dans les expériences déjà mentionnées, plus les racines servant à l'alimentation étaient pleines de sucs, plus leur moyenne d'azote était élevée, et moins elles étaient mûres, plus les résultats dans l'élevage du bétail laissaient à désirer.

Mais c'est surtout sur la différence dans la quantité des corps albuminoïdes eux-mêmes, tels qu'on les trouve dans les diverses espèces de produits végétaux, que je désire appeler spécialement l'attention, sans manquer de dire un mot sur ce qu'on sait de la proportion de l'azote sous forme de composés amidonnés.

Dans quelques betteraves, E. Schulze ne trouva que 20 à 22 pour 100 d'azote sous forme d'albumine soluble et insoluble. Mais il trouva dans un cas 32.5 et dans un autre 40.8 pour 100 du total d'azote sous forme d'amides. Dans une grande série d'évaluations à Rothamsted, par la méthode de Church, nous trouvâmes une quantité variant de moins de 20 à plus de 40 pour 100 de tout l'azote des betteraves sous forme d'albuminoïdes; ou en d'autres termes de près de 60 à plus de 80 pour 100 d'azote à un état autre qu'à celui d'albuminoïdes.

Dans la pomme de terre, Schulze trouva de moins de 50 à 65 pour 100 de l'azote sous forme d'albumine soluble et insoluble et 27.7 à 49.1 pour 100 d'amides neutres et acides. Dans des pommes de terre cultivées à Rothamsted, dans différentes conditions d'engrais, et en deux saisons nous trouvâmes de 50 à 71 pour 100 environ du total d'azote sous forme d'albuminoïdes.

Kellner évalua la quantité d'azote comme albumine et comme composés amidonnés, dans une série considérable de pâturages verts, tant de légumineuses que de graminées, coupés à différents moment de leur développement.

La proportion d'azote autre qu'à l'état d'albuminoïdes fut, en somme, plus grande pour les légumineuses que pour les graminées. Dans les deux, cependant, la proportion des albuminoïdes augmenta à mesure que les plantes approchèrent de leur maturité. Cette proportion en albuminoïdes fut beaucoup plus grande dans tous ces produits que dans les « racines » et plus grande en général que dans les pommes de terre. Dans une première récolte de foin des prés, nous trouvâmes dans les différentes herbes de graminées 76.4, dans les herbes de légumineuses 82, et dans les herbes mélangées 80.3 pour 100 de l'azote comme albuminoïdes ; et dans la seconde récolte 86.2 pour 100 dans les graminées, 88.3 pour 100 dans les légumineuses et 88.1 pour 100 dans les herbes mixtes. On peut se demander dans quelle limite la proportion plus élevée d'azote comme albuminoïdes, de la seconde récolte peut indiquer les caractères d'une récolte d'automne, ou dans quelle limite on peut l'attribuer à la condition accidentelle de l'atmosphère.

Ces exemples sont suffisants pour donner une idée de l'étendue et de la proportion de l'azote des différents pâturages sous forme autre que celle d'albuminoïdes ; ils indiquent aussi qu'une grande quantité de substances non albuminoïdes existent sous différentes formes de composés amidonnés. On se demande donc si ces corps contribuent d'une manière quelconque à la nutrition de l'animal qui s'en nourrit? Nous n'avons que peu de preuves expérimentales à ce sujet. Comme les herbes vertes sont la nourriture naturelle de nombreuses espèces d'animaux, on peut supposer que leurs constituants caractéristiques ne seraient pas sans quelque valeur pour la nutrition; mais les récoltes de racines cultivées sont des productions beaucoup plus artificielles, et c'est dans ces dernières que nous trouvons une si grande proportion d'azote non albuminoïde.

Quant à quelques-uns, au moins, des composés amidonnés, l'expérience directe semble indiquer qu'ils sont digérés dans l'organisme animal, et qu'ils augmentent l'élimination de l'urée.

Weiske et Schrodt ont trouvé que des lapins recevant comme seul aliment azoté, soit de l'asparagine, soit de la gélatine, maigrissaient et mouraient (mais un lapin qui recevait et de la gélatine et de l'asparagine augmenta en poids et survécut jusqu'à la fin de l'expérience qui dura soixante-douze jours). De résultats obtenus (dans d'autres expériences

faites sur des moutons, ils conclurent que l'asparagine et la gélatine protégent les albuminoïdes de l'organisme contre l'oxydation.

Ces considérations me conduisent, comme conclusion, à mentionner — et je le ferai d'une façon aussi succincte que possible sans nuire à la clarté du sujet — deux questions très-disputées sur *les sources de la graisse dans l'organisme animal.* Nous avons souvent, et autre part, M. Lawes et moi discuté ces sujets ; mais comme la controverse est tout récemment entrée dans une phase nouvelle, il me semble convenable de profiter de l'occasion présente pour en parler.

Concernant la question des sources dans l'aliment de la graisse de l'organisme animal, Liebig maintenait à l'origine que, quoique la graisse pût se former des composés azotés du corps, la source principale chez les herbivores était les hydrates de carbone. Dans ses écrits plus récents, il critique vivement les expériences et les arguments de ceux qui maintiennent que la graisse se forme principalement des composés protéiques, mais il semble, en même temps, attacher plus d'importance qu'auparavant à cette source. Il donne comme son opinion que la question ne peut pas être réglée par les expériences avec les herbivores. Il ajoute que ce que nous savons avec certitude est que, chez ces animaux, les albuminates et les hydrates de carbone agissent ensemble pour produire de la graisse ; mais il ne croit pas facile de décider si le composé non azoté, la graisse, tire son origine de l'albumine ou des hydrates de carbone.

Au moment où nous commençions nos expériences sur la nourriture des animaux en 1847, la question de savoir si la graisse des animaux élevés pour servir d'aliment à l'homme, provenait des albuminoïdes ou des hydrates de carbone avait à peine été soulevée, ou du moins elle n'était pas principalement en vue. La question alors était plutôt de savoir si les animaux recevaient leur graisse toute formée dans les aliments, ou si elle se produisait dans le corps. Cette dernière opinion était celle sur laquelle Liébig avait tant insisté, maintenant en même temps que de toute manière sa source principale était dans les hydrates de carbone.

Par conséquent, nos expériences ne furent pas spécialement faites pour déterminer si toute la graisse produite pouvait ou non provenir des albuminoïdes.

Pour chaque espèce d'animal, le bœuf, le mouton, le porc, les aliments qui avaient été indiqués comme convenables par l'expérience générale furent choisis. Le plan général des expériences était de donner à une partie des animaux une somme précise de bons aliments contenant des quantités connues d'azote, de matières grasses, etc.; à une autre partie, la même somme d'autres aliments, de caractère différent dans leur composition ; à d'autres parties encore, des quantités précises d'autres aliments de la même manière : puis on donnait à toute la série les mêmes aliments complémentaires *ad libitum.* On donna à une partie un aliment uniforme riche en azote, et à d'autres un aliment uniforme plus pauvre en azote et ainsi de suite, dans chaque cas *ab libitum.*

On verra que, de cette manière, on put arranger les diètes en grande variété, et on observera que dans chaque cas les animaux eux-mêmes réglèrent leur consommation selon les besoins de leur organisme.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, les composés particuliers azotés et non azotés de la nourriture ne furent pas déterminés. En général les constituants déterminés furent : la quantité totale des matières sèches, les cendres, la matière grasse et l'azote ; on calcula par le facteur ordinaire la quantité de composés azotés que représentait ce dernier élément.

Mais, comme nous l'avons déjà dit, on ne se servit des résultats ainsi obtenus qu'avec beaucoup de réserve, surtout dans le cas de tous les produits végétaux non encore mûrs. On ne fit pas non plus l'évaluation de la fibre brute ; mais, comme dans les cas de l'évaluation de la substance azotée, en interprétant les résultats, on s'inquiéta toujours de savoir si la nourriture contenait beaucoup ou peu de matières fibreuses, probablement indigestes.

Les animaux étant pesés régulièrement et à époques fixes, on put ainsi évaluer les quantités des substances azotées de même que celles des substances non azotées, avec et

sans la graisse consommée *pour un poids donné en un temps donné* et *pour produire une augmentation précisée dans ce poids.*

Des expériences furent faites sur un grand nombre de moutons et de porcs. Et, même sans faire de réserves pour la différence dans les conditions des constituants azotés ou non azotés dans les aliments, les résultats montrèrent invariablement que la quantité consommée pour un poids donné de l'animal et celle nécessaire à produire une augmentation connue étaient déterminées bien plus par la somme des constituants non azotés que par celles des constituants azotés contenus dans les aliments. Et en tenant compte des conditions différentes des constituants azotés et de la quantité plus ou moins abondante des constituants non azotés qui pourraient être indigestes et nuisibles, les indications étaient encore plus remarquables et concluantes.

Dans des cas nombreux, les animaux furent sacrifiés et soigneusement examinés au point de vue de savoir si la tendance du développement se trouvait plutôt en faveur de la croissance des systèmes osseux et musculaire ou en faveur d'une augmentation en graisse.

Ici, encore, le résultat fut clairement établi que la tendance au développement du squelette et des muscles se trouvait favorisée par une haute proportion d'azote dans l'aliment et la production de la graisse par une haute proportion de constituants non azotés et digestibles.

Dans quelques cas, la quantité exacte de graisse fut déterminée chez l'animal gras et chez l'animal maigre, et les résultats ne laissèrent aucun doute qu'une très-grande proportion de la graisse accumulée ne pouvait provenir des matières grasses de la nourriture, mais s'était produite dans le corps même.

Les résultats nombreux et variés de ces expériences étaient si positifs que nous n'hésitâmes pas à conclure que non-seulement beaucoup de la graisse accumulée se produisait dans le corps, mais encore que la source, au moins pour une grande quantité, de cette graisse se trouvait dans les constituants non azotés de l'aliment ; en d'autres termes, dans les hydrates de carbone.

Cependant, comme nous l'avons déjà dit, la question de savoir si la source de la graisse était dans les composés protéiformes ou dans les hydrates de carbone n'était pas encore prouvée et nous n'avions pas disposé nos expériences de manière à obtenir la plus grande augmentation possible de graisse avec la quantité la plus petite possible de composés azotés dans les aliments ; nous n'avions pas non plus encore calculé s'il y avait ou non assez de matières azotées consommées pour être la source de toute la graisse produite.

Cette question éveilla très-peu l'intérêt, jusqu'à ce que, à un meeting du Congrès des chimistes agriculteurs, tenu à Munich en 1865 (auquel j'étais présent), le professeur Voït annonçât, d'après les résultats d'expériences faites avec l'appareil respiratoire de Pettenhofer sur des chiens nourris de viande, ses conclusions : que la graisse devait avoir été produite des substances azotées, et que ces dernières étaient probablement, sinon la seule, au moins la source principale de la graisse, même chez les herbivores. Il défendit plus tard cette opinion d'une manière beaucoup plus positive.

Dans la discussion qui suivit la lecture de l'article du professeur Voït, le baron Liebig appela la discussion sur ces conclusions, maintenant que non-seulement il était inadmissible de former des conclusions sur un tel poiut concernant les herbivores, d'après les résultats d'expériences faites avec les carnivores, mais aussi que les résultats directs quantitatifs obtenus avec les animaux herbivores semblaient offrir des conclusions en faveur d'une opinion opposée.

Le travail de Voït souleva une controverse considérable, à laquelle M. Lowes et moi-même nous prîmes part. Nous maintînmes que des expériences pour résoudre une question semblable devaient être faites non pas avec des carnivores ou des omnivores nourris de viande, mais avec des herbivores nourris de l'alimentation engraissante qui leur est propre, herbivores que l'expérience commune désigne comme éminemment producteurs de graisse.

Nous montrâmes (1) que le porc comprend, pour un poids donné, une proportion comparativement petite d'organes et de contenus alimentaires ; que, comparée à celle des ruminants, sa nourriture est beaucoup plus riche, donnant, pour un certain poids, une augmentation totale plus grande, beaucoup plus de graisse et comprenant beaucoup moins de matières inutiles ; que, en proportion à son poids, il consomme plus d'aliments et rend une quantité plus grande de graisse, en même temps qu'il s'accroît plus dans son ensemble pour un temps donné, et enfin, qu'il contient une plus grande proportion de graisse, tant pour un poids donné que dans son développement pendant l'engraissement.

Il est clair qu'avec ces caractères, on court moins de chance d'erreurs en calculant la quantité et la composition dans l'augmentation du poids relativement à la quantité et à la composition de la nourriture consommée que dans le cas des ruminants, et que, par conséquent, le porc est mieux approprié aux besoins de l'expérimentation pour déterminer dans son aliment la source de la graisse qu'il produit.

Nous fîmes donc le calcul d'un nombre de nos premières expériences faites avec les porcs pour déterminer si la substance azotée qu'ils avaient absorbée suffisait ou non pour la formation de la graisse qu'ils avaient produite. Pour la simplification de la démonstration et pour favoriser autant que possible l'opinion que la substance azotée pouvait avoir été la source de la graisse produite, nous dûmes admettre que le total de la graisse brute des aliments avait été accumulée par l'animal, — évaluant ainsi qu'un minimum seulement avait été produit.

Puis, nous supposâmes encore le total de la substance azotée de l'aliment parfaitement digéré et pouvant servir aux exigences de l'organisme. Enfin, après avoir déduit la somme de substance azotée que nous supposions accumulée comme telle, tout le reste fut supposé dans un état de trituration et de transformation telles qu'aucun produit carboné autre que la graisse et l'urée ne pouvait se produire.

Le résultat fut que, même avec l'adoption de ces faits inadmissibles et dans tous les cas où, selon l'expérience commune, l'aliment donné était le mieux approprié à engraisser l'animal, une grande quantité de la graisse produite ne pouvait dériver des substances azotées des aliments et devait, par conséquent, avoir sa source dans les hydrates de carbone.

Un pareil résultat s'accorde entièrement avec l'expérience dans l'élevage pratique du bétail.

En reprenant la même question avec grands détails, en 1869, le professeur Voït rappelle ses résultats et ses calculs.

Il confesse n'avoir pas pu, d'après la masse des chiffres alignés, obtenir une vue d'ensemble des expériences, et ses commentaires indiquent que, sur quelques points, il nous a mal compris. Il admet, toutefois, que les chiffres indiqueraient que, dans quelques cas, la graisse venait des hydrates de carbone.

Cependant, il ajoute qu'il ne peut pas encore considérer que la transformation des hydrates de carbone en graisse se trouve ainsi prouvée.

Le professeur Emil von Wolff, dans sa *Landwirthschaftliche Fütterungslehre*, parlant des mêmes expériences, dit qu'elles sont presque incompréhensibles, à moins d'admettre la concurrence directe des hydrates de carbone dans la formation de la graisse. Il semble, cependant, considérer que l'évidence sur cette question n'est pas concluante, et il suggère de nouvelles expériences avec les porcs, à faire dans un appareil respiratoire pour déterminer ce point.

Mais nous croyions fermement, M. Lawes et moi, que la question pouvait facilement être résolue dans ces appareils, pourvu que l'on choisit des animaux et des aliments convenables à l'expérimentation. J'en fis l'objet d'une communication dans la *Section für Landwirthschaft und Agricultur chimie* ou *Naturforscher Versammlung*, qui se tint à Hambourg

(1) « Des sources de la graisse dans l'organisme animal. » *Philosophical Magazine*, décembre 1866.

en 1876 (1). J'insistai le plus sur les points suivants : — le porc serait le sujet de l'expérience; il pourrait ingérer à volonté la nourriture engraissante qui lui est la plus naturelle, afin que son accroissement et la graisse qu'il produirait fussent, dans une mesure aussi étendue que possible, en relation avec son poids, avec la somme des aliments et avec la somme de la substance azotée consommée. Enfin je maintins que, si ces conditions étaient observées, les constituants des aliments bien déterminés et ceux de l'accroissement de l'animal estimés d'après les méthodes reconnues, les résultats ne pouvaient manquer d'être tout à fait concluants, sans l'intervention soit d'un appareil respiratoire, soit de l'analyse des matières solides et liquides excrétées.

Des résultats ainsi obtenus furent offerts comme preuve de l'exactitude des conclusions auxquelles nous arrivions. Nous reconnûmes en même temps que, quoique, pour des raisons déjà indiquées, nous ayons toujours admis que la graisse se formait des hydrates de carbone dans le cas des ruminants aussi bien que chez les porcs, cependant, comme dans nos expériences avec ces animaux nous avions fourni de la graisse toute formée ou des substances azotées ou des deux à la fois en quantité trop considérable, la démonstration ne pouvait se faire par le même mode de calcul, d'une façon aussi concluante dans ce cas que pour les porcs.

Dans la discussion qui suivit, le professeur Henneberg fut d'avis qu'il semblait probable que la graisse pouvait se former d'hydrates de carbone chez les porcs. Cependant, dans les expériences avec les autres animaux, la quantité de graisse produite était égalée de trop près par la quantité de graisses et de matières albumineuses absorbables pour permettre d'arriver à une conclusion sur ce point.

Tout récemment, le professeur Émil von Wolff (*Landwirthschaftliche Jahrbücher,* band VIII, 1879, supplément) a appliqué le même mode de calcul à des résultats obtenus par lui il y a quelques années avec des porcs. Il conclua que la graisse de tout le corps ne pouvait pas avoir été formée sans la coopération directe des hydrates de carbone des aliments. Mais ce qui présente plus d'intérêt encore, c'est qu'il calcula de la même manière les résultats de quelques expériences toutes récentes alors faites par Henneberg, Kern et Wattenberg sur des moutons. Il trouva ainsi que, même en comptant toutes les amides en même temps que l'albumine, il devait y avoir eu production considérable de graisse des hydrates de carbone; et, excluant les amides, la quantité dérivée des hydrates de carbone était naturellement beaucoup plus grande.

J'ajouterai seulement à ce sujet que, en refaisant les calculs, quelques-uns de nos premiers résultats avec les moutons qui ne donnèrent pas, au moment, de conclusions évidentes quand tout l'azote des aliments était compté comme albumine, montrent une formation considérable de graisse des hydrates de carbone, si on fait la déduction de la quantité probable des matières azotées non albuminoïdes ou la nourriture.

Nous avons donc, maintenant, les deux chimistes dont l'autorité est la plus haute sur le continent, tant comme expérimentateurs que comme auteurs à ce su;et, donnant, comme leur opinion, que la graisse des herbivores que nous élevons pour servir d'aliment à l'espèce humaine peut provenir et provient probablement en grande partie des hydrates de carbone. Cependant, j'ose dire que quelques physiologistes ne changeront pas leur manière de voir jusqu'à ce que Voït la sanctionne en changeant la sienne, chose que, autant que je sache, il n'a pas encore faite.

La question qu'on intitule couramment : « l'origine de la puissance musculaire », ou « les sources de la force musculaire » a aussi été le sujet de beaucoup de recherches et de nombreuses opinions contraires, depuis la première publication des vues de Liebig en 1842.

Comme je l'ai déjà indiqué, il maintint alors que la quantité de tissu musculaire transformé, la quantité de substance azotée oxydée, était la mesure de la force engendrée dans le corps. Il concluait, en conséquence, que la demande pour les constituants azotés de

---

(1) La substance de cette communication se trouve dans le *Journal of Anatomy and Physiology*, vol. XI, part. IV.

la nourriture augmenterait selon l'augmentation de la dépense. Dans ses écrits plus récents à ce sujet, il critique librement ceux qui adoptent une vue opposée. Cependant, il admet que la sécrétion de l'urée n'est pas en rapport avec la force exercée; mais, d'un autre côté, il ne s'expose pas à admettre que l'oxydation des hydrates de carbone soit une source de force musculaire.

Les résultats de nos propres expériences s'accordèrent, nous l'avons dit, à montrer que pourvu que les constituants azotés des aliments ne fussent pas au-dessous d'une certaine quantité, assez restreinte, du reste, c'était la quantité des constituants non azotés digestibles et absorbables, et non celle des substances azotées qui déterminait — et *la quantité consommée pour un poids donné en un temps donné et la somme d'augmentation produite dans ce poids.* Ils montrèrent aussi qu'un animal ou un groupe d'animaux peuvent consommer deux ou trois fois autant de substances azotées relativement à un poids donné en un temps donné que d'autres se trouvant dans les mêmes conditions de repos ou d'exercice. Il fut encore prouvé qu'ils n'emmagasinent aucunement les substances azotées en proportion de leur présence plus ou moins considérable dans l'aliment, mais que les substances en excès réapparaissaient dans les matières liquides et solides excrétées.

Ces résultats étaient si frappants que nous fûmes conduits à tourner notre attention à la diète humaine, ainsi qu'aux considérations du ménagement du système animal pendant le cours d'une fatigue excessive, comme, par exemple, chez le chasseur, le coureur, le cheval de cabriolet, le chien de chasse, ainsi que chez le pugiliste. En quelques mots, les conclusions auxquelles nous arrivâmes après ces recherches (dont un rapport fut fait dans notre article à Belfast en 1852) furent — que, à moins que l'organisme ne soit surmené, la demande provoquée par une augmentation d'exercice musculaire était plutôt caractérisée par un besoin des constituants plus spécialement respiratoires des aliments, que de leurs constituants azotés.

Peu après, en 1854, nous trouvâmes par l'expérience directe, avec deux animaux dans des conditions parfaitement égales quant à l'exercice, les deux étant de fait au repos, que la quantité d'urée émise par l'un d'eux pourvu d'aliments très-azotés était deux fois aussi grande que celle émise par l'autre qui était nourri avec des aliments comparativement pauvres en azote.

Il était donc clair que la règle énoncée par Liebig, et qui avait été admise comme correcte par tant d'auteurs, jusqu'à ce jour, ne se soutenait pas — c'est-à-dire, que « la somme des effets mécaniques produits chez deux individus, à la même température, est proportionnelle à la quantité d'azote dans leur urine; que la force mécanique soit employée en mouvements volontaires ou involontaires, qu'elle soit consommée par les membres, par le cœur ou par d'autres viscères » — à moins, comme quelques expérimentateurs l'ont admis, qu'il n'y ait, avec l'augmentation de l'azote dans l'aliment, une augmentation dans la force mécanique suffisante pour rendre compte de l'augmentation de l'urée excrétée. La question resta dans cette position jusqu'en 1860, quand Bischoff et Voït publièrent les résultats d'une longue série d'expériences faites sur le chien.

Ils trouvèrent que, même avec l'animal tenu au repos, la quantité d'urée excrétée variait étroitement en proportion avec les variations dans la quantité des substances azotées données dans les aliments — fait qu'ils expliquèrent par la supposition qu'il devait y avoir eu augmentation correspondante dans la force dépensée pour les actions ayant lieu dans le corps lui-même disposant de la quantité accrue d'azote absorbé.

Cependant, ils trouvèrent plus tard que la quantité d'urée émise par l'animal, avec des conditions pareilles quant aux aliments, etc., n'était pas plus grande quand il était soumis au travail que quand il était au repos; tandis que, d'un autre côté, l'acide carbonique rendu était considérablement augmenté par l'exercice. Ils modifièrent alors quelque peu leurs vues.

Il parut, en 1866, une publication des professeurs Fick et Wislicenus, donnant les résultats obtenus dans l'ascension d'une montagne. Ils trouvèrent que, pratiquement, la quantité d'urée excrétée était à peine augmentée par le labeur ainsi entrepris. Le professeur

Frankland (1) fit un Rapport de ces expériences dans une lecture à la *Royal Institution*, la même année, et plus tard, il poursuivit le sujet par des recherches sur la chaleur développée par la combustion des différentes substances alimentaires, appliquant les résultats à la démonstration des phénomènes de l'exercice des forces.

Enfin, Kellner a fait quelques expériences très-intéressantes avec un cheval, à Hohenheim, dont les résultats furent publiés l'année dernière. Dans l'une des séries, l'expérience fut divisée en cinq périodes, le cheval prenant la même nourriture pendant toute la durée de l'expérience; mais l'animal dut accomplir différentes distances et tirer différents poids; la charge était mesurée par un dynamomètre. Les variations dans son poids, la quantité d'eau bue, la température, la quantité de matières excrétées et leur contenu en azote, tout fut également déterminé.

On obtint comme résultat que, avec un travail modéré seulement, il n'y avait pas d'augmentation marquée dans l'azote éliminé par l'urine; mais avec un travail excessif, l'animal perdait du poids et éliminait plus d'azote. Kellner en conclut, par conséquent, que, dans certaines circonstances, l'action musculaire peut augmenter la transformation de l'albumine dans l'organisme d'une manière directe; mais que, toutefois, l'oxydation des matières non azotées se fait en première ligne, — les hydrates de carbone et la graisse; — puis vient en réquisition l'albumine de la circulation, et enfin, l'albumine des organes est attaquée.

Concernant ces conclusions des expériences les plus récentes se rapportant à notre sujet, nous pouvons terminer cette courte esquisse historique des changements qui se sont effectués, par le paragraphe suivant, tiré de notre propre travail publié en 1866 (2) :

« ..... Tous les faits que nous possédions semblaient montrer que, par l'augmentation dans l'exercice du pouvoir musculaire, il n'y avait, en même temps qu'une demande plus grande pour les matériaux respiratoires, probablement pas d'augmentation dans la production et dans l'excrétion de l'urée, à moins que, à cause d'un excès de substances azotées dans les aliments, ou d'un défaut de substances non azotées absorbables, ou d'une action morbide, les constituants azotés des fluides ou des solides de l'organisme ne fussent mis en réquisition à un degré anormal pour subvenir aux besoins de la respiration. »

En conclusion, tout en admettant avec Voït, Zuntz, Wolff et d'autres qu'il y a encore beaucoup à faire pour la chimie et pour la physiologie, relativement à ces deux questions : *Les sources de la graisse dans l'organisme animal*, et : *L'origine de la force musculaire*, je crois cependant que nous pouvons nous féliciter d'avoir remis dans la bonne voie la suite de nos recherches, au moins en ce qui concerne les points pratiques les plus importants.

---

# REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

## Sur les alcaloïdes mydriatiques.

Par M. LADENBURG.

Dans un travail récent (3), M. Ladenburg nous communique ses nouvelles recherches sur les alcaloïdes mydriatiques. Pour l'intelligence de ce qui va suivre, nous sommes obligé d'analyser deux publications antérieures de ce chimiste. Ainsi qu'il a été rapporté dans ce journal même (4), M. Ladenburg est parvenu à effectuer la synthèse de l'atropine

(1) Voir le Mémoire du docteur Frankland, livr. 449, mai 1879, p. 467.

(2) « L'aliment dans ses relations aux différents besoins de l'organisme animal. » *Philosophical Magazine*, juillet 1856.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1552.

(4) *Moniteur scientifique*, mai 1880, p. 570.

en partant de ses produits de décomposition. En chauffant du tropate de tropine avec de l'acide chlorhydrique dilué, ce chimiste a obtenu une base identique avec l'atropine. Cette réaction, généralisée, a permis de préparer toute une classe d'alcaloïdes qui, dérivant de la tropine, ont été désignés sous le nom de *tropéines*.

L'hyosciamine appartient à la classe des tropéines; elle est isomère avec l'atropine et identique avec cet alcaloïde. L'hyosciamine est décomposée par l'eau de baryte; il se forme de l'acide hyoscinique, fusible à 116 degrés, qui a la même composition $C^9H^{10}O^3$ que l'acide tropique (point de fusion : 117-118 degrés) et qui lui est identique. En effet, par oxydation avec le permanganate de potasse, il se forme de l'acide benzoïque; sous l'influence prolongée d'une solution concentrée d'hydrate de baryte, l'acide hyoscinique se change en un acide fusible à 105-106 degrés, identique avec l'acide atropique.

Dans la solution dont on a extrait l'acide hyoscinique se trouve l'hyoscine; on évapore le liquide, l'additionne d'un alcali et agite la solution avec de l'éther. L'hyoscine bout à 229 degrés, comme la tropéine; elle cristallise dans l'éther en tables incolores, fusibles à 62 degrés. Le point de fusion de la tropine est 61°.5; elle donne avec le chlorure d'or un sel double, identique avec celui que forme la tropine. L'hyoscine et la tropine forment donc un seul et même corps.

La duboisine et la daturine ont été reconnues identiques avec l'hyosciamine; la daturine a été retirée d'une plante d'Australie, la *Duboisia Myoropoides*.

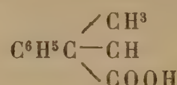
La tropidine, qui se forme par déshydratation de la tropine et de l'atropine, s'obtient le plus facilement en chauffant la tropine avec de l'acide sulfurique à 200 degrés; elle bout à 160-165 degrés; le chloroplatinate est dimorphe.

L'acide tropique qui se produit par le dédoublement de l'atropine se transforme par déshydratation en deux isomères de l'acide cinnamique, les acides atropique et isotropique :

$$C^9H^{10}O^3 - H^2O = C^9H^8O^2$$

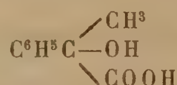
et M. Ladenburg a opéré la synthèse partielle de l'acide tropique.

L'acide atropique est transformé par l'hydrogène naissant en acide hydratropique :



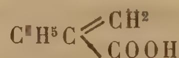
$$C^6H^5C\begin{cases}CH^3\\ -CH\\ COOH\end{cases}$$

isomère de l'acide phénylpropionique. L'acide hydratropique, oxydé en solution alcaline par le permangánate de potasse, se transforme en acide atrolactique :



$$C^6H^5C\begin{cases}CH^3\\ -OH\\ COOH\end{cases}$$

et cet acide est décomposé par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, avec élimination d'eau, en acide atropique :



$$C^6H^5C\begin{cases}CH^2\\ COOH\end{cases}$$

enfin ce dernier, traité par l'acide hypochloreux, se change en acide tropique chloré, qui, par l'action de la potasse et de la poudre de zinc, donne de l'acide tropique :

$$C^6H^5CCl\begin{cases}CH^2OH\\ COOH\end{cases} + 2H = C^6H^5CH\begin{cases}CH^2OH\\ COOH\end{cases} + HCl$$

Ainsi que nous l'avons vu, l'hyosciamine et l'atropine sont identiques. Cette identité a été mise hors de doute par les réactions suivantes : On obtient de l'atropine : 1° en traitant de la tropine, obtenue de l'atropine et de l'acide hyoscinique de la daturine, avec de l'acide chlorhydrique dilué; 2° au moyen de l'hyoscine, de l'hyosciamine et de l'acide tropique de l'atropine; enfin 3° de l'hyoscine, de l'hyosciamine et de l'acide hyoscinique de l'hyosciamine.

L'*atropa belladona* doit renfermer deux alcaloïdes qui, d'après leur poids spécifique, sont désignés sous les noms d'atropine lourde et d'atropine légère. Le premier de ces corps est l'alcaloïde connu sous le nom d'*atropine*; il a pour formule $C^{17}H^{28}AzO^{3}$; le sel d'or n'a pas d'éclat et fond à 135-137 degrés. L'atropine légère fond à 187 degrés, cristallise en aiguilles, donne un sel d'or fusible à 159 degrés et doit être regardée comme identique avec l'hyosciamine.

Le *datura stramonium* renferme également deux alcaloïdes qu'on désigne sous le nom de *daturine légère* et de *daturine lourde*; la première prédomine. La daturine lourde, difficilement soluble, se compose d'un mélange d'atropine et d'hyosciamine. Par recristallisation du sel d'or, on obtient le sel double d'hyoscyamine, tandis que le dérivé aurique de l'atropine se trouve dans les eaux-mères.

L'*hyosciamus niger* contient deux alcaloïdes : l'hyosciamine cristallisée, identique avec l'atropine, et l'hyosciamine amorphe, qui se trouve dans le commerce sous forme d'un sirop brun très-visqueux. La purification de ce dernier alcaloïde a été obtenue en préparant son sel double d'or, qui forme, après plusieurs cristallisations de l'eau chaude, de beaux prismes brillants jaunes. Ce sel se distingue de celui que forme l'hyosciamine par son éclat bien moindre, sa solubilité plus faible et son point de fusion plus élevé, 196-198 degrés. L'alcaloïde mis en liberté par décomposition de ce sel forme une masse sirupeuse, son sel de platine des cristaux octaédriques très-solubles; le picrate se précipite sous forme huileuse se transformant après quelque temps en prismes.

L'alcaloïde, retiré de l'hyosciamine amorphe, a été désigné sous le nom d'*hyoscine*. Traité à 60 degrés par de la baryte, il se dédouble en acide tropique, fusible à 116°.5, et en une base qui distille à 241-243 degrés. Cette dernière n'est pas identique avec le produit de décomposition de l'hyosciamine, la tropéine, mais elle en est isomère et a été appelée *pseudotropine*. La pseudotropine est beaucoup plus hygroscopique que la tropine et se distingue de cette dernière par les formes cristallographiques de ses sels doubles d'or et de platine. Les réactions de l'hyoscine sont tout à fait analogues à celle de l'hyosciamine; son action mydriatique est, d'après les expériences de M. Vœlker, identique à celle de l'atropine.

De ces belles recherches, il résulte que les alcaloïdes mydriatiques sont isomères. Ceux étudiés jusqu'ici sont :

1° L'*atropine* $C^{17}H^{23}AzO^{3}$, qui se scinde en acide tropique $C^{9}H^{10}O^{3}$ et en tropine $C^{8}H^{15}AzO$;

2° L'*hyosciamine* $C^{17}H^{23}AzO^{3}$ se décompose en acide tropique $C^{9}H^{10}O^{3}$ et en tropine $C^{8}H^{15}AzO$;

3° L'*hyoscine* $C^{17}H^{23}AzO^{3}$ se scinde en acide tropique $C^{9}H^{10}O^{3}$ et en pseudotropine $C^{8}H^{15}AzO$;

4° L'*homatropine* $C^{16}H^{21}AzO^{3}$ se change en acide formobenzoylique $C^{6}H^{5}CH\langle{}^{OH}_{COOH}$ et en acide tropique $C^{8}H^{15}AzO$.

---

## Sur l'acide vulpinique.

Par M. Spiegel (1).

Le lichen *cetraria vulpina*, dont on trouve de grandes quantités à Fonteresina, en Suisse, a été étudié par MM. Müller et Strecker. M. Spiegel extrait l'acide vulpinique en traitant cette plante par un lait de chaux tiède; les solutions filtrées sont précipitées par de l'acide chlorhydrique à froid; l'acide impur est recristallisé. On peut encore précipiter le sel de chaux par du sel, le recristalliser et mettre l'acide en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique. L'acide vulpinique $C^{19}H^{14}O^{5}$ fond à 148 degrés.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1629.

Son *anhydride* $C^{18}H^{10}O^4$ se forme en chauffant l'acide au-dessus de 200 degrés; il se dégage de l'alcool méthylique.

La masse fondue est épuisée par de l'alcool chaud, le résidu est dissous dans la benzine. Il forme des aiguilles microscopiques, fusibles à 120-121 degrés. Insoluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout dans le chloroforme et la benzine, ainsi que dans les alcalis avec formation des sels de l'acide vulpinique.

L'acide *pulvinique* $C^{18}H^{12}O^5$ se forme de l'anhydride pulvinique, ainsi que nous l'avons vu, ou de l'acide pulvinique.

On met l'anhydride pulvinique en suspension dans de la soude, on ajoute le double du volume d'acétone et l'on chauffe jusqu'à ce que tout soit dissous, on dilue avec de l'eau et l'on précipite l'acide pulvinique par un acide; enfin, on le recristallise de la benzine. L'acide pulvinique cristallisé de l'alcool forme des prismes jaunes, fusibles à 214-215 degrés, avec production d'anhydride.

*Acide éthylpulvinique* $C^{20}H^{16}O^5$. — Le sel de potassium s'obtient en ajoutant de l'anhydride pulvinique à de la potasse alcoolique. Cet acide, homologue de l'acide vulpinique, cristallise de l'alcool en tables jaunes, fusibles à 127-128 degrés.

*Acide méthylpulvinique* ou acide vulpinique $C^{19}H^{14}O^5$. Se forme, comme le corps précédent, en dissolvant l'anhydride pulvinique dans une solution de potasse dans de l'alcool méthylique.

L'*acide pulvinamique* $C^{18}H^{13}AzO^4$ s'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à de l'anhydride pulvinique; il cristallise de la benzine sous forme de prismes jaunes, fusibles à 220 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des autres dissolvants.

## Sur l'anchusine.

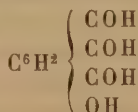
Par MM. Caruelutti et Nasini (1).

La matière colorante pure a été retirée de l'extrait qu'on obtient en traitant la racine d'alkama par le pétrole. L'extrait est épuisé par de la potasse diluée et la solution bleue indigo agitée avec de l'éther; celle-ci dissout une substance rouge pelure d'oignon. La solution alcaline est précipitée par l'acide carbonique; le même traitement est renouvelé. L'anchusine, précipitée et séchée dans le vide, fut redissoute dans de l'éther anhydre; par évaporation de ce dernier, on obtient une masse rouge brune avec reflet métallique, se ramollissant à 100 degrés, se dissolvant dans l'acide acétique cristallisable et le chloroforme. L'analyse concorde avec la formule $C^{15}H^{14}O^4$. En chauffant l'anchusine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu au réfrigérant ascendant, on obtient un dérivé acétylé qui se laisse recristalliser de l'acide acétique glacial; il a pour formule $C^{15}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$. L'anchusine est oxydée en acide oxalique et succinique par l'acide azotique, de même que par le brome en solution alcaline.

## Sur l'esculine et l'esculetine.

Par MM. Liebermann et Knietsch (2).

Ces chimistes ont constaté l'exactitude de la formule donnée par Rochleder à l'esculine, mais n'admettent pas la formule de constitution de M. Schiff :



$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ COH \\ COH \\ OH \end{array} \right.$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1514.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1590.

L'esculine se prépare de l'écorce de châtaignier ou de l'extrait qu'on trouve dans le commerce; ces matières premières renferment des quantités très-variables d'esculine. L'extrait est épuisé par l'alcool, et l'esculine cristallise par évaporation et est purifiée par deux cristallisations de l'alcool et de l'eau; on l'obtient sous forme de belles aiguilles blanches groupées concentriquement. Les dérivés suivants furent étudiés :

Dérivé acétylé de l'esculétine $C^9H^4O^4(C^2H^3O)^2$. L'esculétine a été acétylée au moyen de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique; ce dérivé cristallise en prismes fusibles à 133-134 degrés.

*Tribromesculétine* $C^9H^3Br^3O^4$. L'esculétine est dissoute dans de l'acide acétique glacial et on lui ajoute 3 molécules de brome. Recristallisée de l'alcool, elle forme de longues aiguilles jaunes, fusibles à 240 degrés, avec décomposition.

*Tribromdiacétylesculétine* $C^9H^4Br^3(OC^2H^3O)^2O^2$. L'esculétine tribromée se laisse acétyler facilement au moyen de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique, ou en ajoutant du brome à de l'esculétine acétylée. Elle cristallise de l'alcool en longues aiguilles très-fines, fusibles à 180 degrés.

L'esculine $C^{15}H^{16}O^9$ a déjà été scindée par Rochleder en esculine et en sucre.

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^9H^6O^4 + C^6H^{12}O^6$$

Cette décomposition est quantitative. L'esculine, cristallisée de l'eau et séchée, perd à 120-130 degrés de l'eau. Sa formule est donc $C^{15}H^6O^9 + 1\,{}^1/_2\,H^2O$.

*Esculine bibromée* $C^{15}H^{14}Br^2O^9$. On dissout l'esculine dans de l'acide acétique à chaud. Après refroidissement, on ajoute lentement du brome; le précipité est lavé à l'acide acétique et forme une poudre fine, blanche, cristallisant en petites aiguilles. Le corps est difficilement soluble dans la plupart des dissolvants et fond à 193-195 degrés, avec décomposition.

En acétylant le corps précédent, on obtient un dérivé bien cristallisé de la formule $C^{15}H^9(C^2H^3O)^5Br^2O^9$, formant de petites aiguilles fusibles à 203 degrés. Traité par l'acide sulfurique, il se décompose en esculétine dibromée $C^9H^4Br^2O^4$, cristallisant de l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 233 degrés.

---

## Sur l'acide apophyllique et la cotarnine.

Par M. E. v. Gerichten (1).

En scindant la narcotine en acide opianique et en cotarnine par oxydation au moyen de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, Wœhler obtint un acide qu'il désigna sous le nom d'*acide apophyllique*. Plus tard, M. Anderson trouva que le même acide se formait par oxydation avec l'acide azotique. On fait bouillir parties égales de cotarnine et d'acide azotique, et 3 parties d'eau en remplaçant l'eau à fur et à mesure qu'elle s'évapore jusqu'à ce que la soude ne précipite plus de cotarnine. Lorsque tout est oxydé, on ajoute de l'alcool et de l'éther; l'acide apophyllique cristallise directement. Cet acide est assez difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement à chaud, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 241-242 degrés.

M. von Gerichten, en chauffant cet acide avec de l'acide chlorhydrique à 250 degrés, le décompose en chlorure de méthyle. Dans le résidu de l'évaporation du contenu des tubes se trouve un nouvel acide beaucoup plus difficilement soluble dans l'eau chaude que l'acide apophyllique, mais plus facilement soluble dans l'alcool et sublimant avec décomposition. La manière dont ce corps se comporte vis-à-vis de l'acétate de cuivre est caractéristique. Avec ce réactif, il ne se forme pas de précipité en solution aqueuse; mais, lorsqu'on chauffe la solution, elle se trouble et il se forme bientôt un précipité floconneux qui devient cristallin, et, après quelque temps, il se dépose un corps, coloré en

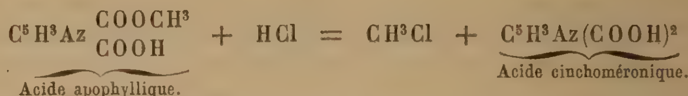
---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1635.

bleu, insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, mais qui se dissout dans un excès d'acétate de cuivre.

L'acide a pour formule $C^7H^5AzO^4$; il est bibasique, et les propriétés des sels concordent avec l'acide cinchoméronique de M. Weidel et l'acide dicarbopyridique de MM. Hogewerff et van Dorp $C^5H^3Az(COOH)^2$.

Cette réaction jette de la lumière sur la constitution de l'acide apophyllique, qui doit être l'éther méthylique de l'acide cinchoméronique. En effet, il se décompose d'après l'équation :



$$\underbrace{C^5H^3Az\begin{matrix}COOCH^3\\COOH\end{matrix}}_{\text{Acide apophyllique.}} + HCl = CH^3Cl + \underbrace{C^5H^3Az(COOH)^2}_{\text{Acide cinchoméronique.}}$$

Cette recherche montre qu'on est arrivé à obtenir un dérivé pyridique des alcaloïdes de l'opium, fait qui a une certaine importance en ce sens que ces derniers dériveraient de l'acide chinolique.

---

### Sur un nouveau carbure extrait du « Sequioia gigantea. »

Par MM. Lunge et Steinkauler (1).

Les aiguilles qui sont le siége principal de l'arome de cette plante furent distillées avec de la vapeur d'eau, le produit distillé agité avec de l'éther. Par distillation fractionnée de l'éther, on obtient d'abord une substance solide, ensuite un mélange de ce corps avec de l'huile, enfin rien que cette huile.

Le produit solide fut séparé mécaniquement de la partie liquide et purifié par dissolution dans l'acide acétique cristallisable. En ajoutant lentement de l'eau à cette solution, il cristallise des lamelles fusibles à 105 degrés, possédant une fluorescence bleue et une odeur pénétrante de sequioa. Ce corps a pour formule $C^{13}H^{10}$, concordant avec la densité de vapeur trouvée. Il bout à 290-300 degrés et a été appelé *sequioiéne*. Les corps liquides obtenus à côté de ce carbure sont encore à l'étude.

---

### Séparation de la triméthylamine des corps qui l'accompagnent d'ordinaire dans le chlorhydrate de triméthylamine du commerce.

Par M. E. Eisenberg (2).

Au lieu de séparer, ainsi que le fait M. A.-W. Hofmann, les bases primaires et secondaires des bases tertiaires au moyen de l'éther oxalique, M. Eisenberg fait bouillir avec de l'alcool des sels de platine du mélange de ces sels.

Le chlorhydrate du commerce est formé, ainsi que l'ont démontré les recherches de MM. Vincent et Duvivier, d'un mélange complexe de méthyle, de diméthyle, de triméthyle, de propyle et de butylamine, etc. Pour séparer l'ammoniaque, on évapore à siccité et le résidu est épuisé par de l'alcool absolu. Par un repos suffisant, il se sépare des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque; la solution filtrée, débarrassée de l'alcool, est décomposée par de la potasse; les vapeurs qui se dégagent à 20-30 degrés sont condensées dans de l'acide dilué.

Les chlorhydrates, évaporés à siccité, sont précipités par du chlorure de platine; le sel double est épuisé à différentes reprises avec de l'alcool. Le sel double de triméthylamine se dissout et se précipite par le refroidissement.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1656.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1667.

## Sur la benzine hexaméthylée.

Par M. A.-W. Hofmann (1).

Il y a quelques années déjà, M. Hofmann, en étudiant la transformation de l'aniline en toluidine, en chauffant à une température élevée le chlorhydrate de méthylaniline, a obtenu, à côté d'aniline cinq fois méthylée $C^6(CH^3)^5AzH^2$, un carbure, la benzine hexaméthylée $C^6(CH^3)^6$. Le procédé de MM. Hofmann et Martius, pour faire entrer le groupe méthyle dans le radical phényle de l'aniline, a trouvé depuis deux ans un emploi industriel. En effet, sous le nom de *ponceau,* la maison Meister, Lucius et Brünning fabrique une matière colorante obtenue en faisant agir l'acide β-naphtol disulfonique sur le dérivé diazoïque de la cumidine. Cette cumidine est obtenue en chauffant le chlorhydrate de xylidine à une haute température dans des autoclaves émaillés.

En chauffant le chlorhydrate de xylidine avec de l'alcool méthylique durant un temps suffisamment long à une température de 250-300 degrés, on obtient principalement le chlorhydrate d'une cumidine bouillant à 225-226 degrés. A côté de cette cumidine se forment encore d'autres produits, ainsi une base quatre fois méthylée et, en petite quantité, il est vrai, de l'aniline pentaméthylée; enfin, des carbures bouillant entre 120 et 230 degrés; les dernières fractions se prennent en masse cristalline, qu'on recristallise de l'alcool. On obtient ainsi des prismes aplatis, fusibles à 163 degrés, et bouillant à 253 degrés. M. Hofmann explique la formation des benzines méthylées par l'action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate d'aniline, en admettant qu'une partie de cet alcool est transformée en aldéhyde formique et qu'il se forme alors de l'ammoniaque et de la benzine.

---

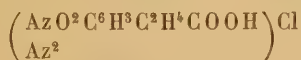
## Sur l'acide dinitrohydrocinnamique et ses dérivés.

Par MM. Gabriel et Zimmermann (2).

L'acide hydrocinnamique est préparé en chauffant au réfrigérant ascendant 1 partie d'acide cinnamique avec 4 parties d'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, avec addition d'un tiers de phosphore rouge. L'huile qui se solidifie dans le ballon est dissoute dans de l'ammoniaque, précipitée par de l'acide chlorhydrique et soumise à la distillation; elle passe à 280 degrés. Pour obtenir l'acide dinitrohydrocinnamique, on ajoute 6 parties de l'acide à 60 parties d'acide azotique fumant et 40 parties d'acide sulfurique, sans refroidir.

L'acide paranitroorthonitrohydrocinnamique est transformé en acide orthonitrohydrocinnamique de la façon suivante :

On réduit le premier de ces corps; l'acide nitroamidé, fusible à 137-139 degrés, est transformé en chlorhydrate $AzO^2AzH^2C^6H^3C^2H^4COOH,HCl$. Celui-ci est dissous dans de l'alcool absolu, et, en refroidissant, on ajoute de l'éther azoteux et de l'éther. Il se forme bientôt une grande quantité de cristaux groupés en aiguilles : c'est le chlorhydrate de diazonitrohydrocinnamique :



$$\begin{pmatrix} AzO^2C^6H^3C^2H^4COOH \\ Az^2 \end{pmatrix} Cl$$

Le dérivé diazoïque est dissous dans une petite quantité d'eau froide, décomposé par une grande quantité d'alcool absolu, en chauffant le tout à l'ébullition. On obtient une masse cristallisée, imbibée d'une substance huileuse; par l'ammoniaque, on en extrait un acide qui, après plusieurs cristallisations de l'eau, forme de petits cristaux jaunes, fusibles à 113 degrés : c'est l'acide orthonitrohydrocinnamique $AzO^2C^6H^4C^2H^4COOH$.

L'huile, insoluble dans l'ammoniaque, est distillée avec de la vapeur d'eau : c'est l'éther

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* p. 1729.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* p. 1680.

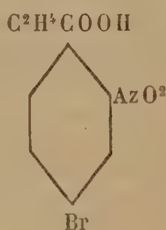
éthylique de l'acide nitrohydrocinnamique $AzO^2C^6H^4C^2H^4COOC^2H^5$. Cet éther, saponifié par l'acide chlorhydrique, donne l'acide orthonitrohydrocinnamique.

L'acide, comme son éther, donne, par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, de l'hydrocarbostyrile :

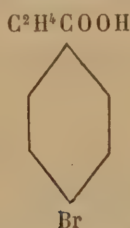
fusible à 160 degrés.

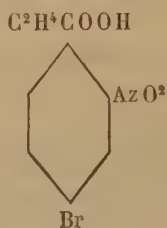
En attaquant le chlorure de diazonitrohydrocinnamique par l'acide bromhydrique à une douce chaleur, on obtient un acide cristallisant en petits cristaux, légèrement colorés en jaune, fusibles à 141-142 degrés.

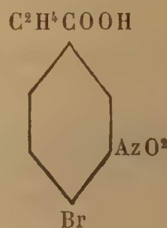
Cet acide a pour constitution :




En nitrant l'acide parabromhydrocinnamique (point de fusion : 136 degrés) de M. Glaser, on obtient le même acide à côté d'un isomère :

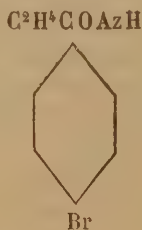


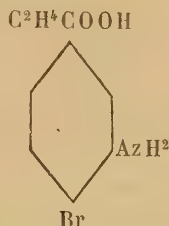

De ces deux acides, le second se forme principalement en opérant de la façon suivante :

On dissout 1 partie d'acide hydrocinnamique dans 60 parties d'eau chaude, et, à la solution, on ajoute 1.5 de brome avec 50 parties d'eau. Les cristaux qui se séparent sont recristallisés de l'alcool à 50 pour 100 d'eau. On ajoute 1 partie d'acide parabromhydrocinnamique par petites quantités à 8 parties d'acide azotique fumant, bien refroidi; on recristallise le produit nitré dans le sulfure de carbone à chaud, on obtient une poudre cristalline qui fond de 76 à 106 degrés. Pour séparer les isomères, on dissout le tout dans de l'ammoniaque, on dilue avec de l'eau bouillante et précipite par du chlorure de baryum. En décomposant le sel de baryte qui a cristallisé par le refroidissement de la solution, on isole un acide fusible à 141-142°.5; c'est l'acide parabromorthonitrohydrocinnamique. Par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme le parabromcarbostyrile :




qui cristallise de l'alcool dilué en longues aiguilles brillantes, fusibles à 178 degrés, se dissolvant dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique, l'éther.

Les eaux-mères d'où a cristallisé l'acide parabromorthonitrocinnamique donnent par évaporation un autre sel de baryte cristallisant en longues aiguilles brillantes. Par recristallisations fractionnées, on obtient un sel dont l'acide est fusible à 90-95 degrés; c'est l'acide métanitroparabromhydrocinnamique. Par réduction se forme l'acide méta-amidoparabromhydrocinnamique :




dont le chlorhydrate forme des aiguilles brillantes. L'acide amidé cristallise en longs prismes, fusibles à 117-119 degrés.

## Sur la phtaléine de la phloroglucine et de la dirésorcine.

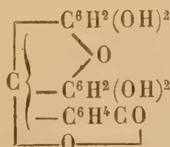
Par M. LINCK (1).

M. Bæyer a trouvé qu'en traitant la phloroglucine avec l'acide phtalique et de l'acide sulfurique concentré, on obtient la phtaléine de la phloroglucine, matière colorante jaune étudiée par M. Linck.

On chauffe la phloroglucine et l'anhydride phtalique au bain d'huile, à 170 degrés, durant six à huit heures.

La masse, devenue solide, est dissoute dans peu de soude et précipitée par de l'acide sulfurique; il se forme des flocons bruns qui sont filtrés et qu'on fait bouillir avec de l'eau. Il reste comme résidu une substance rouge brique résineuse. Les eaux de lavage sont évaporées; par le repos se déposent des aiguilles rouges qu'on cristallise de la benzine.

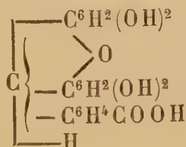
Cette phtaléine a pour formule :




Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge orangé, sans fluorescence; dans l'eau, avec une coloration jaune.

*Phtaléine de la phloroglucine.* — La phtaléine est dissoute dans de la soude, on ajoute de la poudre de zinc jusqu'à décoloration et l'on extrait avec de l'éther. Comme résidu, on obtient une huile épaisse qui se transforme en une masse brillante jaune rougeâtre.

Elle doit avoir pour formule :




*Dirésorcine phtaléine.* — On chauffe au bain d'huile, à 110-115 degrés, 10 grammes de dirésorcine, 7gr.5 d'anhydride phtalique et 12 grammes de chlorure d'étain durant

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1652.

six heures. Le mélange devient violet, ensuite se solidifie; on épuise par l'eau chaude; cristallisée, cette phtaléine forme des lamelles brillantes, argentées.

$$C\left\{\begin{array}{l}\diagup C^6H^2(OH)^2 \\ \diagdown C^6H^3(OH)^2 \\ \diagup C^6H^3(OH)^2 \\ \diagdown C^6H^3(OH)^2 \\ \diagup C^6H^4CO \\ \diagdown O\text{———}\lrcorner \end{array}\right.$$

Ce corps cristallise de l'acide acétique glacial en longues aiguilles groupées concentriquement, se dissolvant dans les alcalis avec une coloration bleue indigo.

La phtaléine de la dirésorcine, dissoute dans de la soude et traitée par la poudre de zinc, se transforme en phtaline qui cristallise en lamelles incolores.

$$C\left\{\begin{array}{l}\diagup C^6H^2(OH)^2 \\ \diagdown C^6H^3(OH)^2 \\ \diagup C^6H^3(OH) \\ \diagdown C^6H^3(OH)^2 \\ \diagup C^6H^4COOH \\ \diagdown H \end{array}\right.$$

La phtaline cristallise de l'acide acétique en prismes; elle fond à 238 degrés et renferme 8 molécules $^1/_2$ d'eau de cristallisation.

---

## Sur un acide gras trouvé dans la paraffine du goudron de hêtre.

Par M. Hell (1).

Dans la distillation du bois se forme une paraffine qui se condense dans les premiers appareils; elle forme une masse butyreuse dans laquelle on reconnaît des lamelles. Les cristaux sont isolés en pressant la masse à différentes reprises entre du papier et en traitant le résidu par de l'alcool concentré et chaud, dans lequel cet acide est très-difficilement soluble. Le corps ainsi obtenu fond à 44-45 degrés; il distille à une température très-élevée : c'est la paraffine de Reichenbach.

La partie soluble dans l'alcool cristallise par le refroidissement; on la purifie par de l'essence de pétrole dans laquelle la paraffine se dissout très-facilement, tandis que le nouvel acide se dissout à chaud, mais cristallise par le refroidissement. Un corps oxygéné lui adhère fortement; on ne peut l'en débarrasser qu'en préparant le sel ammoniacal et en épuisant celui-ci par du pétrole.

L'acide pur fond à 79-80 degrés; il forme de grandes tables brillantes et a pour formule $C^{24}H^{48}O^2$.

L'éther éthylique bout à 305-310 degrés dans le vide; par distillation à la pression ordinaire, la plus grande partie de l'éther se décompose en éthylène et en acide, une autre partie se décompose, avec dégagement d'acide carbonique, en acétone correspondant et en un carbure identique avec la paraffine de Reichenbach.

L'éther méthylique est plus stable. Il forme une masse cristalline blanche, composée de lamelles; facilement soluble dans le chloroforme à froid et le sulfure de carbone, il l'est moins dans l'éther et la benzine, assez difficilement dans l'alcool. Il fond à 56 degrés.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1709.

# SUR L'HISTOIRE DE LA QUINIDINE ET DE LA CINCHONIDINE

ET SUR LA RÉGULARISATION

QUE LE CONGRÈS QUINOLOGIQUE D'AMSTERDAM (13 AVRIL 1877) A APPORTÉE

**à la nomenclature de ces alcaloïdes du quinquina.**

Par M. le docteur G. KERNER.

(*Archiv der Pharmacie*, t. XIII, fasc. 4 (t. CCXVI, fasc. 4, de la collection entière).

Il y a, dans la chimie organique, peu de corps qui, depuis leur découverte, aient été, à dessein ou autrement, affectés d'autant de changements de nom que la *quinidine*, base isomère avec la quinine et que la *cinchonidine*, isomère avec la cinchonine. La cause gît, en partie, dans cette circonstance, que des chimistes, de nationalités différentes, ont, à diverses époques, *découvert* ces bases et leur ont, de bonne foi, attribué des noms différents, appelant même la cinchonidine *quinidine*, en partie et tout particulièrement dans l'usage que le commerce a conservé longtemps (surtout de 1854 à 1874) de mettre en vente, sous le nom de *chinidin. sulfuric.*, des sulfates d'alcaloïdes de quinquina, cristallisés ensemble ou mélangés. C'est ainsi que l'on a accueilli dans les collections des Universités ou aux Expositions industrielles des préparations qui ne représentaient pas les sels des bases du quinquina non mélangées, et que l'on a même commis plusieurs fois l'erreur de regarder de telle quinidine non pure comme des modifications particulières de la quinidine.

J'ai moi-même, par suite de ces circonstances (1862), cité erronément dans ma caractérisation des alcaloïdes du quinquina, sous les noms de α-*quinidine* et de β-*quinidine* (1), deux modifications de la base, dont la première n'était qu'une quinidine souillée de cinchonidine ; la seconde, une quinidine contenant de la quinine. J'ai nommé alors la *vraie* quinidine β-*quinidine* ; je l'ai caractérisée suffisamment et j'ai introduit dans la nomenclature *allemande* cette désignation pour ce corps (2). Koch a nommé la base B-quinine, peut-être par assonance avec la β-quinine de von Heijningen (3).

Tandis qu'en Angleterre et en France, on commençait déjà à donner à la véritable cinchonidine, nommée, en Allemagne, β-*quinidine* et B-*quinine*, son nom historiquement exact, c'est-à-dire à la nommer simplement *quinidine*, Hesse vint enfin, *en dernière ligne*, proposer, en 1865, de donner à l'alcaloïde le nom de *conquinine*. L'intention, qui était de préciser ainsi à nouveau, par la définition, un alcaloïde exactement caractérisé, et de faire cesser l'abus que l'on faisait, surtout en Allemagne, du nom de *chinidin. sulfuric.* (pour les sulfates des alcaloïdes secondaires mélangés de l'écorce du quinquina), pouvait être bonne, mais le moyen n'était pas pratique, car il empêchait l'élucidation définitive de la question, d'autant plus que, en même temps, Hesse nommait quinidine la cinchonidine (l'isomère de la cinchonine) et qu'il ne rejeta complétement que quelque temps après, le nom de quinidine qui lui paraissait nuisible, tandis que le seul procédé rigoureux eût été de combattre l'*abus* du nom et d'adopter pour l'*unique* alcaloïde authentique, isomère avec la quinine (pour l'extrait cristallisable de l'écorce), le nom certainement le plus expressif, au point de vue du langage, le nom convenant le mieux, en vertu du droit historique (puisque c'est celui donné par l'auteur de la découverte) et s'appliquant le mieux en vertu des caractères indiqués par Pasteur. Si ce parti n'a pas été pris dès les premières années

(1) Malheureusement, je ne possédais plus d'échantillons des préparations en question, pour annuler, en m'appuyant sur des recherches nouvelles, les dénominations premières et erronées.

(2) Si j'avais connu, à cette époque, les Mémoires originaux de Pasteur, de von Heijningen et de Vrij, j'aurais déjà alors éclairci la question, c'est-à-dire que je n'aurais pas introduit la dénomination spéciale de β-*quinidine*.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, (1849), t. LXXII, p. 303.

(1865-1872), on peut le justifier ainsi : c'est que, à cette époque, en Allemagne, on employait toujours pour la *base pure* (et ses sels) les dénominations de β-quinidine (Kerner) (1) et de B-quinine (Koch). *Plus tard* seulement, l'exemple des chimistes français, anglais et hollandais, ainsi que la désignation de l'article commercial en Angleterre, en France, en Amérique, etc., n'a *plus* laissé subsister *de doute* sur la question de savoir *à quel alcaloïde (pur) on avait donné ou voulu donner* le nom de *quinidine*. Dans les pharmacopées et les rapports officiels, la base pure en question est depuis longtemps désignée ainsi; elle est appelée ainsi notamment par Moens dans les tableaux d'analyse des écorces du gouvernement hollandais.

Mais Hesse commençait à s'opiniâtrer dans ses efforts pour maintenir le nom de *conquinine* et l'on rencontre maintenant dans ses publications toutes sortes d'essais pour mettre en défaut et contester, en faveur de sa conchinine retournée (par transposition des voyelles dans le mot cinchonine), la valabilité générale de la nomenclature de Pasteur. De telles tendances conduisent naturellement à des écarts. Hesse a déjà affirmé plusieurs fois (en dernier lieu, *Archiv der Pharmacie*, t. CCIX, p. 319) que la cinchonidine est nommée par moi α-quinidine, ce *qui n'a jamais lieu*, car, on le sait, dès 1862, j'ai appelé cinchonidine cet alcaloïde (en deux modifications) *qui cristallise à l'état anhydre et qui, par conséquent, ne tombe* PAS *en efflorescence, qui est isomère avec la cinchonine, n'est* PAS *verdi par l'eau de chlore et par l'ammoniaque, et* NE *devient* PAS *fluorescent* (2). Je dois donc enfin me mettre en garde contre cette assertion, issue uniquement de l'imagination de Hesse. Bref, la question de la nomenclature, devenue peu à peu très-claire, a toujours été troublée et maintenue en suspens artificiellement. Ce n'est certainement pas au profit de la science internationale et du commerce des drogues.

Il était donc opportun que le Congrès international de quinologistes, réuni à Amsterdam en avril 1877, s'occupât, sur la proposition du docteur de Vrij, de se mettre d'accord sur la nomenclature de la quinidine, afin qu'à l'avenir personne (même en Allemagne) ne pût hésiter sur la *signification* de la base ainsi nommée et à nommer. Des motifs autres que le contrôle du droit historique (de priorité) appartenant au nom exact, du droit de la logique dans l'expression, et finalement du droit, issu des deux autres, de la coutume internationale *per majora*, ne pouvaient naturellement avoir de valeur. Il n'y avait personne, en dehors de moi, qui comprît, par le nom de quinidine, quelque chose d'autre que l'unique isomère en question de la quinine (du moins, aucune opinion contraire ne fut exprimée. Quant à moi, j'étais prêt depuis longtemps à abandonner définitivement le surnom de β-*quinidine*; je n'étais donc aucunement disposé à faire valoir des droits plus que douteux en faveur du nom de *conquinine* forgé tout récemment et après coup, pour la plus grande satisfaction de la nomenclature de prédilection de Hesse.

Il fut donc décidé qu'à l'avenir, par le nom de *quinidine*, on comprendrait et désignerai

---

(1) En 1869 (*Pflüger's Archiv der Physiologie*, t. II, p. 233), j'avais déclaré que j'étais disposé à nommer l'alcaloïde *conquinine*. Je voulais ainsi rendre hommage aux travaux assidus de Hesse et éviter d'arrêter, pour des raisons de priorité, la simplification de la nomenclature; mais j'ai eu bientôt constaté que, dans le commerce allemand, on ne voulait pas renoncer au terme de β-quinidine pour la base pure, de sorte que j'ai en même temps présenté ce dernier comme synonyme et que, finalement, j'ai renoncé aussi à *conquinine*. Schrage (*Archiv der Pharmacie*, 1878, t. CCX, p. 25), en considération de mes droits de priorité, relativement à la conquinine, nomme encore la base pure β-*quinidine* et s'attire ainsi, pour son intéressant travail, le blâme de Hesse et une admonestation *radicalement fausse*, selon laquelle il devrait encore, d'après Kœrner, nommer la cinchonidine β-quinidine.

Je profite de cette occasion pour rectifier une faute d'impression (ou de manuscrit) qui s'est glissée dans mon Mémoire auquel je fais allusion (*Pflüger's Archiv*, p. 233, note 3). Il est évident qu'il faut lire *conchinine* (β-quinidine), au lieu de *cinchonidine*.

(2) J'ai construit, pour l'observation exacte des phénomènes de fluorescence, un instrument que j'ai nommé *fluorescope*. Hesse nous apprend récemment, à ce sujet, qu'il est parfois peu sûr de se fier au fluorescope pour déceler la quinine, en l'absence de chlorures, etc. Hesse, *par un pur hasard, bien entendu*, n'a pas dit que j'ai tout expliqué en détail, dès 1869, en donnant les prescriptions exactes pour éviter une telle erreur (*Pflügers Archiv*, t. II, p. 235-238).

*exclusivement*, d'après Pasteur, la base du quinquina, isomère avec la quinine, cristallisable et efflorescente, formant l'iodhydrate caractéristique, difficilement soluble.

L'affaire pouvait donc être considérée comme heureusement terminée, et Hesse n'avait plus qu'à se ranger à l'avis du Congrès ; mais il n'en fut rien. Il termine son dernier article sur les alcaloïdes du quinquina par la philippique suivante :

« Les méprises deviennent possibles dès que l'on veut s'en tenir à la décision du Congrès quinologique (Amsterdam, 13 avril 1877), recommandant la nomenclature de Pasteur, car *on entend par le nom de quinidine toute une série d'alcaloïdes du quinquina, et, en outre, la définition que Pasteur a donnée de sa cinchonidine s'étend à deux alcaloïdes.* On aurait dû expliquer cela dans le Congrès en question avant d'adopter la proposition, après les deux *maigres* observations qui ont été faites sur ce sujet. Du reste, il me sera permis de dire que des décisions de Congrès peuvent sanctionner des *préjugés*, etc., *ce qui dépend de la qualification des membres du Congrès*, que, par contre, de telles solutions ne peuvent mettre de bornes à la recherche scientifique exacte (1).

« En ce qui concerne encore l'assertion émise par Schær dans le Congrès susdit et selon laquelle la plupart des pharmacologistes se servent, dans les cas en question, de la nomenclature de Pasteur, je ne puis malheureusement que constater cette affirmation (*sic !*); mais, d'autre part, j'ai eu longtemps et *j'ai encore* l'espoir que ces hommes, à la longue, ne pourront se dérober au progrès (2) accompli dans le domaine de la quinologie. »

Hesse cherchant, lorsqu'il manque de bonnes raisons, à mettre en doute la qualification d'un grand nombre d'hommes qui, dans la science et dans l'expérience spéciale, sont au moins de même valeur que lui, ne relève certainement pas son mérite, mais se prive, vis-à-vis des juges impartiaux, de la qualification de sobre objectivité, dans l'appréciation de cette question, si simple, qui a été traitée et résolue, d'autre part, d'une façon très-compétente. En outre, nous rencontrons deux assertions *complétement inexactes* par lesquelles Hesse s'efforce de défendre la ténacité avec laquelle il reste le seul champion du nom de *conquinine.* La possibilité des méprises serait sanctionnée par l'adoption de la nomenclature de Pasteur, parce que : 1° on entend par *quinidine* toute une série d'alcaloïdes du quinquina ; et 2° parce que la définition que Pasteur a donnée de son alcaloïde se rapporterait à deux alcaloïdes.

La *première* objection est réfutée déjà par la simple logique, car c'est précisément la résolution de nommer définitivement et exclusivement *quinidine* l'alcaloïde en question, exactement caractérisé, qui *doit* rendre impossibles et qui *rend* impossibles toutes méprises. Si même on devait rencontrer encore pendant quelques années, dans le commerce, sous le nom de *chinidin. sulfuricum* (avec ou sans addition de la désignation *venale*), des sulfates de divers alcaloïdes du quinquina mélangés, ce qui, d'année en année, a lieu de moins en moins, la décision du Congrès a pour objet et pour effet de faire disparaître complétement cet inconvénient. La seconde objection, selon laquelle la cinchonidine de Pasteur désignerait deux alcaloïdes, est encore plus incompréhensible ; car, premièrement, les caractères donnés par Hesse pour la cinchonidine s'accordent parfaitement avec ceux indiqués par Pasteur ; quant à l'objection de Hesse, disant que la cinchonidine, se rencontrant sous deux modifications (3) devrait être divisée en deux alcaloïdes particu-

---

(1) Ce qui est, en réalité, plus qu'exact, c'est que le *préjugé* du Congrès, qui n'admet pas le terme non justifié de *conquinine*, facilite plus qu'il n'entrave les recherches scientifiques exactes.

(2) C'est-à-dire à l'équipée de Hesse en faveur du nom de conquinine, car il ne s'agit pas d'autre chose ici.

(3) J'ai déjà fait observer, en 1862, que la cinchonidine se présente sous plus d'une modification ; ce fait appert particulièrement du mode de cristallisation des sulfates. L'un d'eux, que je nomme depuis lors α-cinchonidine, cristallise sous forme caséeuse et gélatineuse (Koch a introduit cette cinchonidine dans le commerce sous forme de fragments ressemblant à de la magnésie). L'autre, la β-cinchonidine, ressemble plutôt au sulfate de quinine. La seule régularité que j'ai observée dans l'apparition de ces sulfates, c'est que, pendant la fabrication, la modification α se trouve davantage dans les lessives-mères de cinchonine, la modification β accompagne plus souvent la quinine et la quinoïdine. Les solutions concentrées (colorées), encore impures, de la modification α, ont besoin souvent de longues semaines pour cristalliser, tandis que le sulfate de la modification β se dépose généralement déjà pendant le refroidissement des solutions ; mais on n'observe

liers, élémentairement différents (cinchonidine et *homocinchonidine*), *elle est de date plus récente que le Congrès*, qui, par conséquent, ne *pouvait* tenir compte de cette idée. Ajoutons que, jusqu'à présent, elle n'a été confirmée par personne, mais qu'elle a été contestée.

La meilleure manière d'éviter de telles aberrations, relativement à la véritable situation des choses et à l'opposition demeurée isolée contre la définition claire, *fermée*, du terme *quinidine*, sera de donner une courte esquisse de l'ancienne histoire de cet alcaloïde. Tout le monde se convaincra que les motifs historiques qui ont décidé, en première ligne, le Congrès, ne sont rien moins que *maigres*, comme Hesse se plaît à les définir.

La quinidine a été découverte, en 1833, par Henry et Delondre. Mais ces chimistes ayant trouvé que l'alcaloïde découvert par eux était isomère avec la quinine, ils ne crurent pas devoir le considérer comme une base particulière; ils le regardèrent « comme n'étant autre chose que de l'hydrate de quinine, » et, en 1834, ils répudièrent à tort leur découverte. Le nom de quinidine était ainsi devenu provisoirement vacant, et l'on ne doit pas en vouloir à Winkler d'avoir donné ce nom à l'alcaloïde découvert par lui en 1848 (aujourd'hui cinchonidine), et d'avoir été, de la sorte, involontairement la cause de la confusion ultérieure de la nomenclature, car c'est ensuite que Leers (1) étudia et décrivit aussi sous ce nom la cinchonidine. Quoi qu'il en soit, il est certain que Henry et Delondre ont réellement découvert un alcaloïde qui cristallise facilement et dont les cristaux tombent *en efflorescence*.

Dans leur Mémoire de 1834, ils disent : « Sa cristallisation était le résultat d'une combinaison d'eau avec elle, car, en prenant 100 parties de cristaux bien privés d'humidité extérieure par une expression convenable entre le papier joseph, puis les exposant dans un bain d'huile à 130 degrés, jusqu'à ce que le poids fût invariable, on a perdu, pour 100, 5.8, ce qui conduit à trouver qu'il y avait, pour 1 atome de quinine, 1 atome d'eau, » etc. De là résulte que Henry et Delondre avaient réellement entre les mains un alcaloïde *efflorescent*, c'est-à-dire qu'ils n'avaient pas seulement de la cinchonidine, comme Hesse l'affirme maintenant, car celle-ci est anhydre. Mais comme la *quinidine* pure, cristallisée (d'après la formule la plus récente : $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2\,^1/_2 H^2O$) contient 12.2 pour 100 d'eau de cristallisation, il en résulte que le nouvel alcaloïde n'était pas encore pur. C'était un mélange de quinidine et de cinchonidine, ce que, du reste, aujourd'hui encore, de Vrij peut prouver facilement, car il possède un échantillon de la substance primitive; Delondre lui-même le lui avait donné en 1855.

Quant à l'observation de Henry et Delondre (2), selon laquelle la quinoïdine brute serait la source du nouvel alcaloïde, elle concorde avec les faits, et les auteurs de la découverte ont déjà exprimé ce que von Heijningen a décrit plus tard, lorsque de la quinoïdine du commerce il sépara une grande quantité de quinidine et que (sans connaître le travail de

---

guère de différences de solubilité dans l'eau froide entre les sulfates *purs*, desséchés, des deux modifications. Si, à l'aide des deux formes de sulfates, on prépare les *alcaloïdes purs*, ceux-ci se ressemblent complétement sous le rapport de la cristallisation et de la solubilité dans les menstrues ordinaires (eau, alcool, éther, chloroforme, liqueur ammoniacale, etc.); il m'a été également impossible jusqu'à présent de produire des combinaisons autres que les sulfates, permettant de reconnaître des différences notables (de forme et de solubilité) entre les deux modifications; elles se ressemblent aussi par la difficile solubilité des monotartrates. En 1862, j'ai cru avoir trouvé quelque différence dans la forme cristalline des monochlorhydrates, mais j'ai vu plus tard que ces différences de forme sont accidentelles et peuvent se produire chez les deux modifications.

Je n'ai pu trouver jusqu'à présent, par l'analyse élémentaire, de nombres conduisant, pour l'une ou l'autre modification, à une formule différant de $C^{20}H^{24}N^2O$; je ne suis donc pas, pour le moment, en mesure de confirmer la nouvelle conception de Hesse. Cette conception se confirmera-t-elle? Faut-il admettre non-seulement deux modifications de la cinchonidine, mais deux alcaloïdes distincts? Ce sont là des questions tout à fait étrangères à la nomenclature de la quinidine.

(1) *Annalen der Chemie, und Pharmacie*, t. LXXXII.

(2) *Journal de pharmacie*, t. XIX, p. 623 (1833). « Nous pensons aussi que, d'après cette circonstance, elle doit se rencontrer dans les eaux-mères incristallisables de la préparation de sulfate de quinine et y exister dans la quinoïdine de M. Sertürner, » etc.

Henry et Delondre) il lui donna le nom de β-*quinine*. En outre, Henry et Delondre (1) parlent d'un sel double, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'ils ont obtenu en saturant l'alcaloïde par le tartrate de potasse. Si, en effet, on fait bouillir un mélange de 188 parties de crème de tartre et de 324 parties de quinidine (desséchée au delà de 100 degrés) avec à peu près cinq fois autant d'eau, il se forme une solution parfaitement claire, neutre ou faiblement basique, dans laquelle se sépare, *pendant le refroidissement,* du *monotartrate de quinidine,* sel faiblement soluble (il ne se dépose pas, du reste, de sel double, comme le pensaient Henry et Delondre) (2). La propriété susdite caractérise, en effet, la quinidine, car 308 parties de cinchonidine (des deux modifications), portée également et maintenue longtemps à l'ébullition avec 188 parties de tartre et même avec beaucoup plus d'eau, donnent, après le refroidissement, une solution de laquelle l'ammoniaque libre précipite n'importe quelle trace d'alcaloïde.

Quoi qu'il en soit, si, après le travail de Henry et Delondre, rien n'avait plus été écrit sur la quinidine découverte par eux, ce n'eût pas été la peine de discuter sur le droit de priorité du nom, car la découverte se rapportait à deux bases alors (1833) nouvelles (un mélange). Mais, en 1853, parut le travail classique de Pasteur, travail dont malheureusement il n'existe qu'un extrait, car l'auteur n'a pas publié le Mémoire développé qu'il avait en vue. La publication dont il s'agit se trouve dans les *Comptes-rendus*, t. XXXVII, séance du 25 juillet 1853.

Le point de départ des recherches de Pasteur était un mélange de cristaux efflorescents et non efflorescents, tel qu'il se rencontrait alors dans le commerce sous le nom de *quinidine.* Voici ce que Pasteur dit de la quinidine proprement dite :

« Ainsi la quinidine, découverte, en 1833, par MM. Henry et Delondre, est tout autre chose que ce qu'on appelle aujourd'hui de ce nom en Allemagne et en France, et le produit allemand est très-souvent mélangé en forte proportion de celui qui a été découvert par MM. Henry et Delondre. On trouvera dans mon Mémoire (3) tous les détails nécessaires sur les propriétés et la composition des deux quinidines. J'ajouterai seulement, afin de les caractériser tout de suite, que l'une d'elles, à laquelle je CONSERVE le nom de QUINIDINE, *est hydratée, efflorescente, isomère de la quinine, dévie à droite le plan de polarisation et possède, à l'égal de son isomère la quinine,* le caractère de la coloration verte par addition successive de chlore et d'ammoniaque. »

La quinidine est là si nettement caractérisée qu'il n'est guère possible de la confondre avec un autre alcaloïde du quinquina. Cela est d'autant moins possible que Pasteur a indiqué assez exactement la rotation moléculaire à + 250°.75 pour la lumière jaune. Oudemans, en 1875, se servant d'un appareil très-perfectionné et éclairé par la lumière du sodium, a trouvé la rotation = + 255°.40. Une telle concordance prouve évidemment d'une manière frappante que le terme de *quinidine* a été précisé exactement par Pasteur. Pour Hesse, qui aurait volontiers trouvé le contraire, cette concordance était fort gênante, et il a essayé de contester la détermination optique de Pasteur en affirmant sans raison que les résultats de cette dernière se rapportent à la lumière rouge, cas dans lequel la rotation moléculaire s'élèverait à 327 degrés, ce qui est impossible, et d'où il résulterait que Pasteur n'a pas opéré avec la quinidine en solution alcoolique, mais avec la quinidine en solution acide ; Oudemans a cependant prouvé par les nombres de Pasteur lui-même que l'assertion de Hesse n'est pas fondée. Ce n'est donc pas Pasteur, mais Hesse qui s'est trompé. Les traités de Wœhler (1853) et de Gerhardt (1856) adoptent déjà la définition de la *quinidine*, d'après Pasteur.

Pasteur dit de l'alcaloïde *non* efflorescent de la substance originale :

« L'autre base, à laquelle je donne le nom de *cinchonidine*, est *anhydre, isomère de la cin-*

---

(1) *Journal de pharmacie*, t. XX, p. 157 (1834).

(2) Vraisemblablement, Henry et Delondre négligèrent de débarrasser suffisamment le sel obtenu de la lessive adhérente et trouvèrent, pour cette raison, du carbonate de potasse dans la cendre. De là ils conclurent que c'était un sel double.

(3) Malheureusement, il n'a pas été publié.

*chonine, exerce à gauche son pouvoir rotatoire et ne possède pas le caractère précité de la coloration verte.* C'est elle qui est aujourd'hui la plus abondante dans les échantillons commerciaux. Il est toujours très-facile, en exposant à l'air chaud une cristallisation récente de cinchonidine, de reconnaître si elle renferme de la quinidine. Tous les cristaux de cette dernière base s'effleuriront immédiatement *en conservant leurs formes et se détacheront en blanc mat* sur les cristaux de cinchonidine *demeurés limpides.* En résumé, donc, il y a dans les écorces de quinquina quatre alcalis principaux : la quinine et la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine. »

Il n'est donc pas douteux que (même si l'on fait abstraction de la découverte de Henry et Delondre) l'on connaissait *déjà*, en 1853, *au moins* quatre alcaloïdes principaux, exactement caractérisés, provenant du quinquina. Il n'y a donc certainement aucune raison pour, tout en conservant les *trois* autres noms, transformer le *quatrième*, celui de la *quinidine*, base isomère avec la quinine, en le nom de *conquinine* qui n'exprime rien. Aussi longtemps que Hesse n'a pas voulu abandonner la dénomination de quinidine pour l'alcaloïde découvert par Winckler, on pouvait encore trouver là un prétexte d'en faire autant; mais depuis qu'il a lui-même admis pour ce dernier alcaloïde le nom de *cinchonidine* donné par Pasteur, il ne lui restait plus aucune raison valable pour désigner la seule base authentique, isomère avec la quinine, autrement que par le nom de quinidine, plus exact au point de vue de l'histoire et de la langue.

Autre objection de Hesse : la cinchonidine de Pasteur comprend deux bases. Tant que les caractères distinctifs de ce que Hesse appelle l'*homocinchonidine*, et la manière de la séparer de la cinchonidine n'auront pas été indiqués plus exactement, Hesse ne pourra reprocher à d'autres chimistes, tels que Oudemans, de Vrij et moi, de considérer provisoirement cette nouvelle base comme très-problématique (1).

Le beau travail de Pasteur a donné au hollandais de Vrij l'occasion de s'adonner spécialement à l'étude des alcaloïdes du quinquina; le docteur de Vrij a considéré l'instrument de polarisation comme fournissant des renseignements précieux et l'a employé depuis 1855 pour l'examen de toutes les préparations qu'il a eues entre les mains.

De 1855 à 1857, il a travaillé à Rotterdam; de 1858 à 1863, à Bandong (Java), avec l'appareil de Biot, et, depuis son retour de Java jusqu'à présent, il a poursuivi ses travaux, à l'aide du polaristrobomètre de Wild, dans son laboratoire particulier, à la Haye.

Il rechercha aussi de bonne heure la quinidine (Pasteur), et, vers la fin de 1855, il reçut directement des fabricants Delondre et Howard (par conséquent de deux côtés différents) les préparations s'y rapportant.

En 1856, il reconnut dans la quinidine (véritable) deux nouvelles propriétés remarquables :

1° Portée à l'ébullition avec de l'eau et filtrée quand elle est encore chaude, la quinidine se dépose pendant le refroidissement en cristaux efflorescents;

2° Elle forme avec l'acide iodhydrique un sel très-caractéristique qui, à la température ordinaire, a besoin de plus de 1200 parties d'eau pour se dissoudre, et qui est aussi très-difficilement soluble dans l'alcool, bien qu'il soit plus soluble dans l'eau.

De Vrij publia les résultats de ses travaux en février 1857, dans le journal de Haaxman : *Tijdschrift voor wetenschappelyke Pharmacie* (en extrait dans le *Jahresbericht* de Canstadt, 1857, p. 43). Il indiquait déjà *alors* très-exactement la manière d'employer comme réactif de la *quinidine* la propriété de l'iodhydrate *découverte par lui* (2). Il est comique de voir, douze ans

---

(1) Skraup (*Annalen*, t. CXCIX, p. 359) vient de confirmer aussi, dans une exposition détaillée d'expériences dont le résultat concorde assez, *dans toutes ses parties*, avec mes observations non publiées, que Hesse n'est pas autorisé à considérer l'*homocinchonidine* comme une base spéciale.

(2) J'ai trouvé cette réaction à peu près vers la même époque (mais je ne l'ai communiquée qu'en 1862); la priorité appartient donc, en tout cas, à de Vrij. Si j'avais eu, comme de Vrij, dont la publication ne me fut connue que beaucoup plus tard, des préparations originales de quinidine de Pasteur, pouvant me servir de terme de comparaison, je ne serais pas arrivé, en 1862, à regarder la quinidine pure comme une modification particulière β-*quinidine*, ce que j'ai fait sur la foi de la réaction de l'iodure de potassium.

plus tard, ce procédé faire une nouvelle apparition sous le nom de : *Essai de la conquinine*, selon Hesse.

Arrivé à Java, de Vrij commença par s'occuper d'analyser des écorces de quinquinas morts. En 1859, il prépara la première quinine au moyen d'écorces de Java et il trouva dès lors que le *calisaya*, de Java se distingue par ce qu'il contient de la quinidine (Pasteur). De la cinchonine pure, de l'oxalate de quinine et de l'*iodhydrate de quinidine pur*, préparés par lui à cette époque, étaient à l'Exposition de Londres, en 1862, avec des quinquinas de Java; et les préparations originales se trouvent encore aujourd'hui au musée colonial de Harlem). Néammoins, Hesse retrouvant, en 1874 (1), cet élément du calisaya Java, c'est-à-dire la prétendue *conquinine*, se permet cette sortie : « La démonstration de de Vrij était insuffisante, parce que alors (1869) il connaissait *trop peu encore* les propriétés des alcaloïdes du quinquina qui se rencontrent le plus fréquemment. » On voit par là avec quel sans-gêne et combien peu de raison Hesse déprécie le mérite d'autrui pour relever le sien. Mais la pointe des « maigres observations » et de la « connaissance inexacte » se retourne d'elle-même lorsqu'on suit historiquement le développement de Hesse dans cette question.

En 1865 (2), il nomme pour la première fois la quinidine pure *conquinine*. On y lit, p. 339 : « Je n'ai pu trouver jusqu'à présent dans la quinidine, selon Pasteur, ni enfin dans la quinidine de Stenhouse, *deux alcaloïdes différents*. Il résulte de là que de Vrij, bien auparavant, voyait déjà clair dans la question: il avait montré que la quinidine qui lui avait été livrée par Howard était identique avec celle de Pasteur. Pasteur avait donné à de Vrij une partie de la substance originale qu'il avait obtenue. Or, Stenhouse avait employé pour ses recherches une préparation semblable de Howard et en avait préparé le tartrate caractéristique de quinidine et d'antimoine (3).

La quinidine de de Vrij était donc identique non-seulement avec la quinidine de Pasteur, mais encore avec celle de Stenhouse. Hesse (4) dit, en outre, en 1868 :

« Je suis arrivé à la conviction que la β-quinine de van Heiningen était un mélange de conquinine et de quinidine. »

A cette époque, Hesse nommait encore la cinchonidine quinidine. Indépendamment de ce que van Heijningen a préparé sa β-quinine à l'état cristallin et de ce que les cristaux *efflorescents* peuvent être facilement distingués, de Vrij, ayant reçu, en mai 1855, une préparation que van Heijningen avait faite lui-même, l'avait étudiée, et par la rotation, ainsi qu'au moyen de l'acide iodhydrique, il en a prouvé l'identité complète avec la β-quinidine de Pasteur, de Howard, de Stenhouse, et plus tard aussi, avec la mienne. La première *connaissance* EXACTE de la quinidine remonte donc à de Vrij et non à celui qui a mis en scène la *conquinine* (5).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 338.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV.

(3) Plus tard (1868, t. CXLVI, p. 368), Hesse accorde qu'il n'a pas obtenu antérieurement, au moyen de la quinidine de Pasteur, le sel d'antimoine de Stenhouse, parce que les *grands* cristaux de *conquinine* ne se dissolvent qu'avec une excessive lenteur dans la solution de crème de tartre. Que Hesse, oubliant la vieille règle « *corpora non agunt nisi fluida*, » ait négligé de broyer les *grands* cristaux (et de les amener à l'état de fine division), c'est un lapsus qui peut passer sans admonestation, pourvu qu'il soit répudié honorablement; mais Hesse aurait pu tirer de là l'enseignement qu'il est prudent de ne pas jeter des pierres *inutilement*, quand on est assis dans une maison de verre.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 338.

(5) Loin de moi la pensée de rabaisser en quoi que ce soit par l'exposé précédent les *véritables* services que Hesse a rendus à la quinologie; mais son intense besoin de nomenclature l'a poussé délibérément dans une voie d'où peuvent surgir de nouveaux malentendus. Personne ne lui contestera la découverte de la quinamine et du nom de cette base, ni celle de quelques autres raretés du quinquina; mais admettre sans examen ses nomenclatures les plus récentes serait certainement prématuré. Il cite, par exemple, la *dicinchonine* et la *diconquinine* parmi les éléments de la quinoïdine, qui représente essentiellement un isomère amorphe de la quinine. La diconchinine a sans doute pour mission de sauver sous une forme quelconque la *conquinine*

D'autres développements ne seront pas nécessaires pour prouver que le Congrès des quinologistes était complétement autorisé à *confirmer définitivement* le nom de *quinidine* pour le *seul* alcaloïde cristallin isomère avec la quinine, et qu'il doit espérer, dans l'intérêt de l'ordre scientifique, que l'on observera cette décision.

Le tableau suivant donne d'une manière synoptique les caractères des quatre *principaux alcaloïdes* authentiques des écorces de quinquina. Les alcaloïdes rares et les alcaloïdes amorphes, ainsi que les dérivés des alcaloïdes, ont été omis à dessein.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ALCALOIDES ISOMÈRES<br>DE LA FORMULE<br>$C^{20}H^{24}N^2O^2 + xH^2O$ | DÉVIENT A GAUCHE LE PLAN DE POLARISATION<br>FORMENT DES MONOTARTRATES TRÈS-DIFFICILEMENT SOLUBLES DANS L'EAU | | ALCALOIDES ISOMÈRES<br>DE LA FORMULE<br>$C^{20}H^{24}N^2O$ |
| | QUININE | CINCHONIDINE | |
| Leurs solutions dans les acides ont une *fluorescence bleue.*<br>Les solutions de leurs sels donnent avec l'eau de chlore et l'ammoniaque une coloration verte caractéristique.<br>Les alcaloïdes purs forment des *hydrates* cristallins qui *tombent en efflorescence.* | *Facilement soluble dans l'éther.*<br>La plupart de ses sels sont beaucoup plus difficilement solubles que les sels correspondants des autres alcaloïdes du quinquina.<br>Forme une *hérapathite* caractéristique, difficilement soluble dans l'alcool. | *Très-difficilement soluble dans l'éther.*<br>Forme de grands cristaux limpides de *chlorhydrate.*<br>Se présente sous deux modifications qui se distinguent par la *forme* des *sulfates.* | Leurs solutions acides n'ont *pas* de fluorescence et ne donnent pas de coloration verte avec l'eau de chlore et l'ammoniaque.<br>Les alcaloïdes purs cristallisent *anhydres*, et, par conséquent, ne sont pas *efflorescents.* |
| | QUINIDINE | CINCHONINE | |
| | *Difficilement* soluble dans l'éther.<br>Forme un *iodhydrate* cristallin, très-difficilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. | Plus difficilement soluble dans l'éther que dans tout autre dissolvant.<br>*N'est pas* précipitée par KI de solutions neutres de concentration moyenne.<br>L'iodhydrate est facilement soluble dans l'alcool. | |
| | DÉVIENT A DROITE LE PLAN DE POLARISATION<br>LEURS MONOTARTRATES SE DISSOLVENT DANS L'EAU AVEC UNE FACILITÉ RELATIVE | | |

de prédilection. Hesse va jusqu'à donner des formules précises, sans donner de détails sur l'aspect, les propriétés, la préparation et l'analyse de ces corps. On est habitué à de telles lacunes dans certaines branches d'industrie (par exemple, les remèdes brevetés et les liqueurs); mais on ferait bien d'y regarder à deux fois avant d'introduire dans la *science* une nomenclature de *caveat* de ce genre.

# RECHERCHES SUR L'ÉLIMINATION DU FERROCYANURE DE POTASSIUM

Par M. L. Bruneau (1).

Pendant longtemps, les physiologistes se sont demandé quel était le mode d'action du ferrocyanure de potassium en thérapeutique. Agissait-il ou non comme ferrugineux? MM. Regnault et Hayem ont étudié la question à fond, et ont établi, à la suite de nombreuses expériences, que le ferrocyanure de potassium est inactif et ne contribue en rien à la régénération des éléments colorés du sang; que le radical organo-métallique ne se modifie pas dans l'économie et, de même que le fer y reste inerte, les éléments du cyanogène y demeurent absolument inoffensifs, puisqu'on peut, sans aucun trouble pour la santé, l'administrer pendant des semaines et des mois à la dose de plusieurs grammes par jour (2).

Etant donnée l'inertie thérapeutique de ce médicament, il était intéressant de savoir comment il est éliminé, et s'il subit ou non une transformation dans l'organisme.

Le ferrocyanure de potassium possède un réactif excessivement sensible : c'est le perchlorure de fer, qui peut en déceler des quantités infinitésimales, en formant du bleu de Prusse.

Le sulfate de cuivre est encore un réactif très-sensible qui donne, avec des traces de ferrocyanure, une coloration brun-marron caractéristique. Nous nous sommes assuré cependant, dans le cours de nos expériences, que le perchlorure de fer doit de beaucoup lui être préféré, comme étant plus sensible pour la recherche du ferrocyanure dans l'urine.

Il y a, toutefois, une précaution indispensable à prendre quand on recherche le ferrocyanure dans l'urine, c'est d'*acidifier* l'urine, avec l'acide chlorhydrique de préférence, avant d'ajouter le réactif en solution étendue, de façon à empêcher la précipitation des phosphates qui pourraient masquer la réaction.

Si nous consultons le mémoire de Wœhler (3) sur le passage des médicaments dans les urines, nous voyons que ce savant s'était déjà occupé du ferrocyanure, et qu'il déclare que ce corps passe en entier dans les urines.

M. Mialhe (4), dans son *Traité de chimie appliquée à la physiologie et à la thérapeutique,* dit que Wœhler a incontestablement établi que le ferrocyanure passe en entier dans l'urine, et, non content de s'appuyer sur l'autorité de ce chimiste, il n'hésite pas à donner l'explication de la particularité que présente ce corps vis-à-vis des autres préparations de fer.

Pourquoi, dit-il, les cyanures de potassium et de fer passent-ils en entier dans les urines? — Parce que ces composés cyaniques ne sont pas décomposés par les éléments alcalins du sang.

Lionel S'Beale (5), dans son *Traité de l'urine et des dépôts urinaires*, nous dit que, d'après Erichsen, une solution de ferrocyanure apparaît dans l'urine une minute après le moment où elle a été ingérée.

En présence de ces affirmations, nous nous proposâmes de vérifier nous-même tout

(1) Communiqué à la Société d'Émulation pour les sciences pharmaceutiques.

(2) Regnault. — Communication à l'Académie de médecine, 19 mars 1878. (Voir *Rép. de Pharmacie*, t. VI, p. 177.)

(3) Wœhler. — Recherches sur le passage des substances dans l'urine. — *In Zeitschrift für Physiologie*, t. I, 1824.

(4) Mialhe. — Chimie appliquée à la physiologie et à la thérapeutique.

(5) Lionel S'Beale. — De l'urine et des dépôts urinaires. — Erichsen, *Med. Gazet.*, t. XXXVI, p. 363-410.

ce qui avait été avancé, et nous sommes arrivé à des résultats bien différents, que nous allons exposer.

Le ferrocyanure de potassium étant une préparation inoffensive à de faibles doses, étant même employé en Allemagne et en Angleterre comme purgatif, à la dose de 15 à 30 gr., nous avons pu sans inconvénient en administrer à des malades de notre service. Nous avons, du reste, expérimenté sur nous-même et sur quelques-uns de nos collègues qui ont bien voulu se prêter à nos recherches.

Nous avons d'abord administré le ferrocyanure à faible dose, c'est-à-dire à la dose de 2 à 3 gr. Le médicament était toujours ingéré en solution et d'une seule fois. Nous avons constaté que, dans ce cas, l'élimination était très-tardive et ne se faisait que 16 à 18 heures après l'ingestion du médicament. De plus, cette élimination se faisait en très-minime quantité.

Ajoutons que nous nous sommes placé en dehors de toute cause d'erreur ; le médicament était absorbé à jeun, 16 heures après avoir pris toute espèce de nourriture.

Nous prîmes le ferrocyanure à la dose de 4 à 5 gr. et nous pûmes constater alors qu'il s'en éliminait 10 à 12 heures après l'ingestion.

Enfin, nous l'avons plusieurs fois administré à la dose de 10 gr., nous avons constaté, dans ce cas, que l'élimination commencait au bout de quelques heures.

Nous nous sommes proposé alors de rechercher dans quelle proportion le ferrocyanure s'éliminait par les urines, car la coloration que nous obtenions avec le perchlorure de fer nous avait fait voir qu'il s'en éliminait en très-petite quantité, et que Woehler et Mialhe étaient bien au-dessus de la vérité.

Nous avons donc fait recueillir l'urine émise pendant les 24 heures qui avaient suivi l'ingestion de 10 gr. de ce médicament, et nous avons songé à employer pour le dosage du ferrocyanure dans l'urine un procédé colorimétrique analogue à celui préconisé par notre maître M. J. Personne pour la recherche et le dosage du cuivre dans l'eau de fleurs d'oranger.

Nous avons fait une solution de ferrocyanure à $^1/_{2000}$, c'est-à-dire telle que 1 c. c. de cette solution représente 0 gr. 0005 de ferrocyanure ; d'autre part, nous avons employé comme réactif ferrique, la solution normale de perchlorure, étendue de 50 fois son volume d'eau. Nous avons pris une série de 10 tubes à essai semblables dans lesquels nous avons mis depuis 1 jusqu'à 10 c. c. de la solution de ferrocyanure à $^1/_{2000}$, c'est-à-dire une série de 10 tubes contenant de 0,0005 jusqu'à 0,005 de ferrocyanure. Nous avons ensuite ajouté dans chacun de ces tubes de l'eau distillée jusqu'à ce que nous ayons pour chacun un volume de 20 c. c. Ceci fait, nous avons ajouté dans chaque tube 1 c. c. de liqueur ferrique ; nous avons ainsi obtenu une série de teintes bleues de plus en plus foncées.

Nous avons alors versé dans un tube semblable aux précédents 20 c. c. de l'urine à analyser, et, après avoir acidifié avec l'acide chlorhydrique pour empêcher la précipitation des phosphates, nous y avons ajouté 1 c. c. de liqueur ferrique. Nous avons cherché à quel tube de la série se rapportait la coloration que nous venions d'obtenir, et nous avons vu que cette coloration était identique avec celle du dixième, c'est-à-dire que l'urine renfermait 0,005 de ferrocyanure par 20 c. c. d'urine.

Non content d'apprécier la quantité de ferrocyanure par la coloration, nous avons voulu la juger d'après la hauteur du précipité de bleu de Prusse une fois déposé. Nous avons donc laissé reposer les tubes pendant vingt-quatre heures ; au bout de ce temps, le bleu de Prusse s'était déposé, et, alors encore, nous avons pu voir que la hauteur du précipité contenu dans le tube où nous avions placé l'urine, correspondait exactement à celui du dixième tube de la série. Nous avons ainsi obtenu la confirmation de notre première expérience.

Nous avons été, dans cette expérience, au-devant d'une objection que l'on aurait pu nous faire : à savoir, que le matière colorante de l'urine aurait pu fausser la coloration

produite par le bleu de Prusse formé et nous induire ainsi en erreur dans la comparaison des couleurs. Or, nous avons remplacé, dans notre série de dix tubes, l'eau distillée par de l'urine normale, et nous avons pu constater que la matière colorante n'influait pas et que notre premier résultat était bon.

Nous avons dit que ce procédé de dosage nous avait donné 0,005 de ferrocyanure pour 20 c. c. d'urine. Or, la quantité d'urine émise dans les 24 heures étant, dans le cas de l'expérience que nous relatons, de 660 c. c., nous voyons que la quantité de ferrocyanure éliminé est de 0 gr. 165 pour 10 gr. de ce sel ingérés.

L'examen de l'urine du lendemain nous donna encore une très-faible coloration par l'addition de perchlorure de fer. Enfin, en évaluant largement, nous arrivons à voir que nous avons seulement 0 gr. 20 de ferrocyanure éliminé par l'urine, soit seulement la *cinquantième* partie.

Nous nous sommes alors proposé de chercher par quelles voies le ferrocyanure pouvait être éliminé.

Nous avons d'abord examiné les matières fécales. Après avoir administré 10 gr. de ferrocyanure à un sujet, nous fîmes recueillir les fèces de la journée. Elles furent délayées dans l'eau, et, dans le liquide filtré nous pûmes constater la présence du ferrocyanure en quantité considérable.

Nous avons voulu voir ensuite si le ferrocyanure n'avait pas d'autres voies d'élimination, et nous nous proposâmes de le rechercher dans la salive et la sueur.

Pour cela nous administrâmes à un malade 10 gr. de ferrocyanure, et nous prîmes soin qu'il se lavât bien la bouche après avoir ingéré le médicament. Au bout de 3 heures, après avoir constaté la présence de ce corps dans l'urine, nous fîmes au malade une injection hypodermique avec 0 gr. 01 de nitrate de pilocarpine.

Nous avions eu soin préalablement de laver à l'éther le front et un des bras du malade, pour éviter toute décomposition de la sueur en ces deux endroits où nous nous proposions de l'étudier.

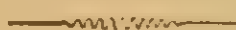
Quand le malade transpira, nous badigeonnâmes le bras avec une solution très-étendue de perchlorure de fer, nous lui essuyâmes le front avec une compresse imprégnée de la même solution, et nous n'eûmes aucune réaction.

D'autre part, nous avions recueilli toute la salive du malade : la salivation avait duré quarante minutes. Ici encore le perchlorure de fer ne nous décela pas de trace de ferrocyanure ; la salive prit simplement une coloration rougeâtre, due suivant les uns à la présence d'un sulfocyanure alcalin, et suivant d'autres à un composé organique indéterminé.

D'après ce qui vient d'être rapporté, nous sommes en droit de contredire Erichsen, qui prétend que le ferrocyanure apparaît dans l'urine une minute après son ingestion, de contredire Wœhler et après lui Mialhe, qui n'hésitent pas à dire que le ferrocyanure passe en entier dans les urines, et nous conclurons en disant :

1° Que le ferrocyanure ne passe dans l'urine que très-tardivement pour une faible dose (2 à 4 gr.), et au bout de quelques heures pour une dose plus forte (10 gr.)

2° Que le ferrocyanure ne s'élimine ni par la salive, ni par la sueur, qu'il ne s'en élimine que la cinquantième partie par les urines, tandis que la presque totalité se trouve éliminée par les matières fécales.



# SUR LES ENGRAIS PHOSPHATÉS

Par M. WALTER (1).

Tous les phosphates employés comme engrais peuvent être groupés de la manière suivante :

1° Phosphates qui sont solubles seulement dans les acides, et insolubles ou très-peu solubles dans l'oxalate d'ammoniaque;

2° Phosphates qui sont entièrement, ou, pour la plus grande partie, solubles dans l'oxalate d'ammoniaque;

3° Phosphates qui sont entièrement ou presque entièrement solubles dans le citrate d'ammoniaque ;

4° Phosphates qui sont entièrement ou presque entièrement solubles dans l'eau.

Au point de vue de leur valeur comme engrais, on ne peut ranger strictement les phosphates dans ces quatre classes.

Il y a des sols dans lesquels une certaine quantité de phosphate naturel a le même effet qu'une quantité égale de superphosphate, tandis que d'autres sols demandent absolument ce dernier produit ou des phosphates précipités.

Dans quelques parties de la France, notamment en Normandie, on emploie presque exclusivement les phosphates naturels qui donnent de bons résultats.

*Premier groupe.* — Au premier groupe appartiennent entièrement les phosphates naturels les plus riches, tels que ceux du Canada, de Curaçao, Navana, Cacerès, quelques autres apatites d'Espagne, les phosphates du Cambridge, du Nassau, de la Bavière, de la Norvége, quelques espèces de phosphates français, tels que ceux du Lot, des Ardennes, du Cher, et enfin les phosphates de Russie.

Ces phosphates, aussi bien que ceux des os (qui contiennent 25 pour 100 de leur acide phosphorique soluble dans l'oxalate), ne peuvent être employés avantageusement en agriculture, même quand ils sont finement pulvérisés. On les emploie pour préparer les superphosphates. Pour la préparation des phosphates précipités, on emploie les phosphates naturels contenant environ 35 à 40 pour 100 de phosphate de chaux, et qui son trop pauvres pour la fabrication des superphosphates.

2ᵉ *groupe.* — I. Il comprend les phosphates précipités au moyen d'un lait de chaux et sans l'observance de certaines précautions. Ils sont formés en majeure partie de phosphate tribasique de chaux et d'un peu de phosphate tribasique. Ce phosphate n'est point préparé spécialement, mais il apparaît sur le marché comme produit secondaire des fabriques de colle. Il se fabrique surtout en France, où sa valeur est d'environ 150 francs la tonne (30 pour 100 d'acide phosphorique); on l'emploie pour la préparation du guano artificiel et des superphosphates.

Si ce phosphate précipité est préparé sans un excès de chaux et qu'on le dessèche à une température ne dépassant pas 100 degrés, on obtient un produit renfermant 90 à 97 pour 100 de son acide phosphorique soluble dans l'oxalate, 25 à 35 pour 100 de cet acide étant soluble dans le citrate d'ammoniaque.

II. On range également dans ce groupe les guanos qui renferment 50 à 85 pour 100 de leur acide phosphorique soluble dans l'oxalate. L'acide phosphorique qui, dans le guano, est peu soluble dans le citrate et en traces seulement dans l'eau, est cependant considéré comme assimilable. Le traitement du guano à l'acide sulfurique n'a, comme résultat pratique, que la fixation de l'ammoniaque.

(1) *Chemical News*, t. XL, p. 37.

III. Il faut encore ranger dans cette catégorie les phosphates des os bruts.

Ils contiennent 45 à 70 pour 100 de leur acide phosphorique soluble dans l'oxalate. Ils sont assez rapidement assimilés.

IV. Quelques phosphates naturels renferment 30 à 50 pour 100 de leur acide phosphorique soluble dans l'oxalate. Quelques phosphates des Ardennes, du voisinage de Reims, Dun, Verdun, quelques phosphates de Cahors, Saint-Antoine, Saint-Jean-de-Laur, du Cher et du Lot, sont employés non-seulement dans le voisinage des endroits ci-dessus nommés, mais encore à des distances considérables, et, lorsqu'ils ont été finement moulus, ils donnent de bons résultats.

Toutes les fois qu'on les ajoute à une terre riche en humus, ils exercent un excellent effet, souvent meilleur que celui qu'aurait produit un superphosphate.

On peut aussi ranger dans cette classe un phosphate situé près de Mons, en Belgique. Quoique ses gisements soient très-vastes, on n'a encore trouvé aucun moyen d'employer ce minerai sur une grande échelle.

On le trouve sous trois formes : 1° à la surface, sur une épaisseur de 1 à 3 mètres; il est à l'état de pierre à chaux phosphatée et ne contient que de 1 à 3 pour 100 de phosphate de chaux; 2° sous la forme de nodules, sortes de coprolithes ayant jusqu'à 1 décimètre de diamètre; ils contiennent de 30 à 40 pour 100 de phosphate de chaux, et sont enfermés dans une gangue de marne siliceuse en contenant de 5 à 10 pour 100. On les mélange à des phosphates très-riches pour en faire des superphosphates; 3° les principales couches sont formées par une sorte de marne dure, de couleur brunâtre, que l'on trouve à une profondeur de 5 à 6 mètres, sur une épaisseur de 4 à 6 mètres. Cette pierre contient de 20 à 35 pour 100 de phosphate de chaux.

D'après les expériences de M. Petermann, ces phosphates de Mons, employés directement comme engrais, ne donnent pas un bon résultat. La grande quantité de carbonate de chaux qui s'y trouve ne permet pas d'en faire des superphosphates ou des phosphates précipités.

*3e groupe.* — A ce groupe appartiennent : 1° quelques espèces de guano, par exemple, ceux qui renferment jusqu'à 30 pour 100 de leur acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque; 2° les phosphates provenant de la rétrogradation des superphosphates. On sait, en effet, que le phosphate soluble dans l'eau, que contiennent les superphosphates, devient peu à peu insoluble dans ce liquide. Il y a même des phosphates bruts que l'on n'emploie point pour la fabrication des superphosphates, parce qu'ils donnent trop facilement des phosphates rétrogradés. En Angleterre et en Allemagne, ce phosphate rétrogradé a moins de valeur que le phosphate soluble. En Belgique et en France, ces deux phosphates sont considérés comme assimilables et également précieux; 3° le phosphate précipité, fabriqué avec les précautions nécessaires, appartient à ce groupe. Les expériences de Toulu et de Petermann ont prouvé que *ce phosphate bibasique de chaux* (soluble dans le citrate) *s'assimile aussi bien que les superphosphates.*

Les expériences de Petermann ont en outre montré que les phosphates de fer et d'alumine (solubles dans le citrate) sont beaucoup plus efficaces comme engrais phosphatés que le superphosphate et le phosphate précipité.

Il n'y a pas d'ailleurs que les phosphates bibasiques de fer et d'alumine qui soient solubles dans le citrate, certains phosphates tribasiques jouissent dans certaines circonstances de cette propriété. Toutes les fois qu'un phosphate précipité est séché au-dessous de 100 degrés, il contient des phosphates solubles dans le citrate. L'inverse, c'est-à-dire l'obtention d'un phosphate entièrement soluble, est très-difficile.

Les fabriques de phosphate précipité ne peuvent être placées avantageusement qu'auprès de fabriques d'acide chlorhydrique et de gisements de phosphates. Il faut, en outre, pour que cette industrie soit rémunératrice, que le phosphate obtenu renferme au moins 90 pour 100 de son acide phosphorique soluble dans le citrate. Il existe deux de ces usines en France, et il s'en créera difficilement davantage, à cause du prix de l'acide chlorhydrique. En Belgique, l'auteur en a fondé une, placée dans de bonnes conditions; les phos-

phates sont des coprolithes du voisinage des Ardennes et contiennent 35 à 40 pour 100 de phosphate de chaux et seulement 7 à 8 pour 100 de carbonate.

Le phosphate de Mons ne peut être employé avantageusement, parce qu'il exige une trop grande quantité d'acide.

La présence d'une grande quantité de phosphate de fer et d'alumine dans les phosphates naturels rend cette industrie peu productive. C'est ainsi que l'usine de Mulheim, sur le Rhin, montée par une Compagnie anglaise, n'a pas réussi ; elle employait les phosphates du Nassau qui contiennent des phosphates insolubles dans le résidu.

On ne traite généralement, dans les fabriques de phosphate précipité, que les phosphates naturels qu'on ne peut transformer en superphosphates à cause de leur faible teneur en acide phosphorique.

La richesse en acide phosphorique assimilable des phosphates précipités rend ce produit fort commode pour le transport. Ainsi, plus de la moitié des quantités produites est envoyée dans les colonies françaises et hollandaises.

Pour suivre la voie indiquée par Petermann et les autres chimistes, il serait désirable d'introduire dans les phosphates précipités autant de fer et d'alumine que possible. Malheureusement, les difficultés techniques ont été jusqu'à présent trop grandes pour permettre de réaliser ce progrès.

4e *groupe*. — A ce groupe appartiennent les superphosphates. Ils contiennent de 11 à 12 pour 100 d'acide phosphorique soluble dans l'eau. On en trouve peu au-dessous de 10 pour 100, et il est trop coûteux de produire des superphosphates secs contenant 22 pour 100 d'acide phosphorique.

En réalité, l'emploi des superphosphates est mauvais ; on ne peut prétendre que la plante absorbe l'acide phosphorique à l'état de phosphate monobasique de chaux. Il est évident que ce phosphate acide attaque le sol dans lequel on le place et donne des phosphates bi et tribasiques, et on peut dire qu'avant cette réaction, le phosphate soluble est un poison pour la jeune plante. Ces phosphates basiques sont alors attaqués par les sels ammoniacaux, l'acide carbonique, etc., et peuvent s'assimiler. La réaction dans le terrain est donc ainsi fort rapprochée de celle des phosphates précipités.

Il faut encore mentionner la présence de l'arsenic dans ces superphosphates qui en contiennent quelquefois de très-grandes quantités. Cet arsenic étant à l'état soluble s'incorpore dans le terrain et peut amener des résultats fâcheux.

Malgré ces inconvénients, les superphosphates priment encore sur le marché, parce que les phosphates naturels agissent trop lentement, que les os et le guano ne sont pas en quantité suffisante et qu'on ne connaît aucun bon moyen industriel de produire des quantités suffisantes de phosphates précipités.

La fabrication des phosphates précipités est restée derrière celle des superphosphates, de la même manière que le procédé Solway est resté derrière l'ancien procédé de fabrication de la soude.

Nous mentionnerons enfin, en terminant, un produit préparé en Allemagne : l'acide phosphorique liquide, qui contient un peu de phosphate de chaux et de fer. On l'emploie pour le mélanger à des engrais.

---

## FABRICATION DE L'ACIDE CITRIQUE

Je me suis occupé quelque temps d'expériences sur l'acide citrique, dans le but de diminuer les pertes considérables qu'on éprouve pendant la fabrication de ce produit, — fabrication que j'ai été obligé d'abandonner pour plusieurs raisons. Il est rare que les auteurs racontent leurs insuccès dans une publication imprimée ; je veux le faire pour avertir ceux qui seraient tentés de se lancer dans de pareilles entreprises. Après avoir reconnu que mes ouvriers avaient gaspillé et détruit plusieurs gallons de liqueur, je

pensai qu'il était temps de confier à un seul individu intelligent le soin de s'occuper exclusivement des premiers soins de fabrication.

*Achat du jus de citron.* — Un novice, dans le commerce, peut perdre beaucoup d'argeut au début, en ignorant comment s'achète le jus. Dans certains pays, les mesures anciennes et les nouvelles portent des noms semblables qui permettent la fraude, si l'on n'a pas le soin de bien spécifier dans son marché les prix pour des quantités parfaitement déterminées. Le jus, qui est ordinairement concentré lorsqu'il arrive en Angleterre, contient environ 4 livres ($1^{k}.713$) d'acide citrique par chaque gallon ($4^{lit}.54$); j'ai eu même 6 litres par gallon. Le jus ressemble à du sirop noir, peu épais, et, dissous avec l'eau, il s'en précipite une quantité considérable de matière organique.

La description suivante s'applique au travail de 2 pipes (954 litres) de jus réunies; mais c'est la même chose pour une seule.

Il faut avoir une citerne pouvant contenir 1,200 gallons. On verse dans cette citerne 2 pipes de jus avec 8 pipes d'eau, et la plus froide possible est la meilleure, parce que la matière floconneuse qui se sépare par dilution est partiellement dissoute à nouveau par le chauffage. Pour permettre à cette matière de se déposer, il faut laisser la solution au repos pendant un jour ou deux; la liqueur étendue ne doit jamais être gardée trop longtemps, car elle a une tendance à se décomposer. Lorsque la solution est devenue claire, on la retire et on la fait couler à travers un filtre ou sac à sucre. Ces sacs, sans couture, sont spécialement fabriqués pour les fabricants de sucre; ils ont environ $1^{m}.80$ de long sur $0^{m}.30$ de diamètre.

Lorsque la liqueur est tout à fait passée à travers le sac, il faut faire bouillir la solution au moyen d'un jet de vapeur qu'on lance dans son sein, sous une pression de 10 livres environ. Lorsque la liqueur est en ébullition, on y jette par petites quantités à la fois de la poudre fine à blanchir qui doit être exempte d'alumine, de fer et de magnésie. Il faut avoir grand soin de ne pas introduire cette matière en grumeaux dans la liqueur, car ils tombent au fond et nécessitent l'emploi d'un excès considérable de craie. Il est convenable de mélanger la chaux avec l'eau, de manière à former un mélange de la consistance d'une crème, ou même plus épais, et de la verser dans la liqueur très-graduellement, en évitant soigneusement de faire déborder les contenus de la cuve. On doit peser exactement le carbonate de chaux et calculer de même la quantité d'acide sulfurique qui est nécessaire pour décomposer le citrate de chaux. J'avais coutume d'estimer la quantité d'acide citrique que contient le jus, et puis, après avoir analysé la craie, de calculer la quantité qu'il en fallait; lorsqu'on a ajouté toute la craie, il faut faire bouillir le mélange pendant une demi-heure, en l'agitant tout le temps. On laisse alors se déposer le citrate de chaux et l'on retire le liquide qui surnage, si on reconnaît qu'il ne contient pas d'acide citrique. Pour cela faire, on doit pratiquer deux trous dans la cuve, l'un juste au-dessus du dépôt de citrate de chaux et l'autre 6 pouces au-dessus. On devra prendre note du point auquel arrive le citrate de chaux, parce qu'il est le même dans tous les cas où l'on emploie du jus en quantité égale et de concentration identique. Ces trous seront munis de cannelles en bronze ou de tubes avec caoutchouc à collet d'insertion. Si les cannelles ne sont pas convenablement disposées, se servir d'un gros siphon ou de tout moyen qui puisse enlever l'eau rapidement. Le but à atteindre est de laver le citrate de chaux aussi expéditivement que possible. Près de cette cuve doit être disposé un laveur du citrate de chaux qui consiste en un cadre en bois, d'environ 15 à 20 centimètres de profondeur, ayant un fond de bois perforé de trous de 6 millimètres de diamètre. Les angles de ce cadre devront être arrondis, et cette précaution est très-importante pour empêcher le citrate de chaux de se loger dans les coins et de s'y décomposer.

Ce laveur doit être assez grand pour tenir une charge de citrate de chaux, et l'on peut calculer ses dimensions facilement en déterminant l'épaisseur du citrate de chaux dans la cuve de lavage. La hauteur du citrate de chaux sur le laveur ne doit pas dépasser 10 centimètres.

On doit étaler sur le fond de ce laveur un morceau de calicot écru, assez grand pour qu'il puisse déborder sur les côtés et les tapisser. On verse alors la liqueur de citrate de

chaux qui surnage sur ce filtre de calicot, qui arrête toute les particules de citrate; on jette 100 gallons d'eau bouillante sur le citrate de chaux qu'on agite vivement, puis on laisse reposer et l'on décante comme précédemment la liqueur, tandis qu'elle est chaude, parce que le citrate de chaux est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Répéter l'opération deux ou trois fois et verser le citrate de chaux sur le laveur avec suffisamment d'eau pour le faire couler aisément. Lorsque toute la liqueur a été épuisée, on doit battre la surface du citrate de chaux avec une palette en bois pour prévenir la formation des fissures. Après cela, on fait subir au citrate un lavage final avec de l'eau froide à la profondeur d'environ 1 pouce. Le temps que demande le lavage de ce citrate de chaux peut varier presque dans tous les cas, car il dépend beaucoup de l'état de cette matière. S'il a une apparence cristalline, il est bien plus facile à laver, et alors l'opération ne demande que de un à trois jours; ce dernier terme est un cas extrême. En été, il faut plus de temps qu'en hiver, et le produit encore se décompose plus rapidement. En s égouttant, le citrate de chaux a une forte tendance à former des fissures par lesquelles passe facilement l'eau de lavage, sans le laver convenablement. Il est donc indispensable de fermer ces fentes.

On peut indubitablement abréger cette opération ennuyeuse du lavage en employant une presse à filtrer.

Lorsque le citrate de chaux a été bien lavé, il doit être enlevé de la cuve à drainage et mis, avec 150 gallons d'eau froide, dans une autre cuve munie d'un agitateur. On verse alors dans le tout de l'acide sulfurique brun, à 140° Twadle environ, dans la proportion de 1 $^{1}/_{2}$ pour 100 au plus de l'équivalent du carbonate de chaux. On doit prendre les plus grandes précautions en ajoutant cet acide; il doit être soigneusement pesé. Lorsque l'acide sulfurique a été ajouté, il faut agiter pendant une heure. On n'a pas besoin de chauffer le mélange, parce que la chaleur produite par l'acide sulfurique suffit pour décomposer le citrate de chaux. Lorsqu'on a fini d'agiter, on laisse couler le contenu de la cuve dans le laveur précédemment décrit.

Le lavage du sulfate de chaux exige beaucoup de soins; on doit le continuer jusqu'à ce que le filtré n'ait plus ou fort peu de goût acide. On ne peut fixer de règle à cet égard, car le nombre des lavages peut varier dans chaque cas. On peut employer les deux ou trois derniers lavages pour diluer le jus cru. A chacun d'eux, il faut avoir soin de laisser la surface couverte d'un pouce d'eau, et, chaque fois qu'on en opère un nouveau, il faut bien épuiser le liquide contenu dans le sulfate de chaux qu'on agitera vivement dans l'intervalle, afin d'empècher dans la masse en partie sèche la formation de fentes par lesquelles l'eau pourrait traverser jusqu'au fond. Le gâteau de sulfate de chaux ne doit pas avoir plus de 4 à 5 pouces d'épaisseur, et l'on peut employer pour ce produit un filtre semblable à celui dont on se sert pour le citrate de chaux. L'acide sulfurique libre contenu dans le jus détruirait rapidement les filtres en calicot; aussi, vaudra-t-il mieux se servir de flanelle pour filtrer.

Dans le lavage du sulfate de chaux, il est préférable d'employer une petite quantité d'eau, chaque fois, et de répéter plus souvent l'opération. On verse alors la solution faible d'acide citrique dans un évaporateur en plomb, qui peut consister en une caisse en bois revêtue de plomb. Dans son intérieur, on peut placer des tuiles carrées, et celles qui conviennent le mieux à cet effet sont les tuiles employées dans les fours à sécher le malt et qui sont percées de très-petits trous. Elles peuvent être disposées dans l'auge en plomb, de façon à présenter une surface parfaitement plate; elles sont pour être couvertes d'eau et supporter un évaporateur en plomb d'environ 1 pouce plus haut que la circonférence du bain d'eau, afin d'empêcher l'eau condensée de s'introduire dans l'acide citrique. Sur chaque côté de l'évaporateur, on disposera un tuyau à vapeur pour lancer dans l'eau de la vapeur chauffée à une certaine température, et aussi un tuyau de dégagement pour évacuer l'eau de condensation. Cet évaporateur devra mesurer 9 pouces de profondeur et aura préférablement des faces carrées et non inclinées. La contenance de cet évaporateur devra être proportionnée à la quantité de liqueur à évaporer. Lorsque l'acide faible est dans l'évaporateur, il doit être évaporé aussi rapidement que possible, à une température de 65°.55 centigrades, mais pas supérieure à 70 degrés.

Lorsque l'acide est arrivé par évaporation entre 50 et 60° Twadle, la plus grande partie du sulfate de chaux doit avoir été précipitée. A ce point, il convient de le faire passer au moyen d'un siphon dans un autre évaporateur placé à un niveau inférieur et de compléter l'évaporation dans un second récipient. On doit poursuivre l'évaporation jusqu'à ce qu'on observe une légère pellicule à la surface. Alors, il faut faire passer la liqueur au moyen d'un siphon dans les bacs à cristalliser. Ces récipients, dont les dimensions seront d'environ 6 pieds de long, sur 2 de large et 6 pouces de profondeur, devront être enduits de poudre de mine de plomb. Ces solutions doivent rester au repos deux jours environ et être couvertes pour empêcher l'introduction de toute poussière. Après deux jours, on obtiendra des cristaux bruns excellents. On fera évaporer les liqueurs-mères et l'on n'arrêtera la vapeur que lorsqu'une pellicule distincte se sera formée. Cette liqueur sera alors déversée dans les cristalliseurs. Il est très-important de ne pas mêler les liqueurs-mères avec les liqueurs originelles, parce que les cristaux des premières sont d'une couleur plus foncée que ceux des secondes.

On prend les cristaux bruns, c'est-à-dire 4 à 5 livres de cristaux pour un gallon d'eau; on fait dissoudre et bouillir avec du charbon animal, qui a été purgé de ses sels de chaux par l'acide hydrochlorique (1 livre environ de charbon pour 112 livres de cristaux) dans une cuve revêtue de plomb dans laquelle pénètre un jet de vapeur; on remue tout le temps avec une palette et on soumet le tout à l'ébullition pendant environ dix minutes. Cette solution sera ensuite filtrée dans des cônes perforés en plomb, dont l'ouverture est d'environ 18 pouces carrés, et dont la capacité intérieure est tapissée de calicot; on laisse écouler le filtre dans un vase en plomb.

Cette solution, filtrée, est versée dans un évaporateur exclusivement destiné à la liqueur blanche et évaporée à la même température que ci-dessus. Puis, elle est reversée dans les mêmes cristalliseurs que l'on recouvre de couvercles en bois. Ces cristalliseurs ne doivent pas être tenus dans un lieu froid, mais à une température d'environ 15° $^1/_2$ centigrades. On laisse reposer de deux à quatre jours. On peut faire repasser la liqueur-mère dans l'évaporateur blanc. On laisse les cristaux marchands se ressuyer, puis on les retire avec un petit couteau en cuivre; on les pose sur une table de beurrier, on les brise légèrement et on les asperge d'eau. Enfin, on les met à l'étuve sur des plateaux creux de 1 pouce et d'environ 2 pieds carrés, et on les fait sécher à la température de 27° cent.

---

## SUR DE NOUVELLES COMBINAISONS DU TÉTRACHLORURE DE TITANE

Par M. Armand Bertrand.

Chef des laboratoires de chimie analytique de la Manufacture de Javel.

On connaît plusieurs combinaisons du tétrachlorure de titane. Wœhler (1) a indiqué un chlorure double de titane et de cyanogène $TiCl^4.CAzCl$; ce sont des cristaux jaunes, volatils au-dessous de 100 degrés. En mêlant du chlorure de nitrosyle avec du chlorure de titane, Weber (2) a obtenu des cristaux jaune citron, répondant à la formule $TiCl^4.2AzOCl$. En faisant rendre des vapeurs nitreuses dans du chlorure de titane, il a vu se former des cristaux jaunes. Hampe (3), qui les a analysés, leur assigne la formule $3TiCl^4.4AzOCl$. Weber (4) a préparé un chlorure double de titane et de soufre $2TiCl^4.SCl^4$ en faisant passer un courant de chlore à travers un mélange de chlorure de titane et de chlorure de soufre ($SCl^2$). Il a aussi obtenu une combinaison de chlorure de titane et de perchlorure de phosphore, en mélangeant les deux chlorures, et aussi par l'action du chlore sur un mélange de chlorure de titane et de protochlorure de phosphore. Tuttschew (5) a re-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXIX, p. 182.
(2) *Poggendorf Annalen*, t. CXVIII, p. 471.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 43.
(4) *Poggendorf Annalen*, t. CXXXII, p. 452.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 111.

produit cette même combinaison en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide titanique. Enfin, Weber a encore obtenu directement une combinaison du chlorure de titane avec l'oxychlorure de phosphore, répondant à la formule $TiCl^4.POCl^3$. J'ai obtenu plusieurs autres combinaisons du tétrachlorure de titane.

I

*Chlorure de titane et protochlorure de phosphore* $TiCl^4.PCl^3$.

Lorsqu'on mélange du tétrachlorure de titane avec du protochlorure de phosphore, on observe la formation de petits cristaux jaunes qui s'attachent aux parois du vase dans lequel on fait le mélange des deux chlorures. On décante la partie liquide, afin de ne conserver que les cristaux, qui sont une combinaison de tétrachlorure de titane et de protochlorure de phosphore.

Ce nouveau composé fond à 85°.5 et cristallise par refroidissement; il est volatil.

En présence de l'eau ammoniacale, il donne naissance à du chlorure et du phosphite d'ammonium, et à un précipité d'acide titanique. Cette réaction m'a permis de faire l'analyse de ces cristaux. J'en ai pesé une petite quantité dans un tube fermé par un bouchon; puis, ayant versé rapidement le contenu dans un flacon renfermant de l'eau ammoniacale, j'ai bouché immédiatement. L'acide titanique fut recueilli sur un filtre, séché et pesé après calcination. Dans la liqueur filtrée, j'ai dosé le chlore avec la solution d'argent et le chromate de potasse :

| | | |
|---|---|---|
| Matière........ | 0gr.445 | |
| $TiO^2$.......... | 0gr.110 | 24gr.72 pour 100. |
| Cl............. | 0gr.340 | 76gr.40 — |

Ces résultats assignent à cette combinaison la formule $TiCl^4.PCl^3$ :

$$TiCl^4.PCl^3 + 9AzH^4OH = TiO^2 + PO^3(AzH^4)^2H + 7AzH^4Cl + 4H^2O$$

donne :

| | |
|---|---|
| $TiO^2$.......... | 24gr.80 pour 100. |
| Cl............. | 75gr.42 — |

II

*Chlorure de titane et d'acétyle* $TiCl^4.C^2H^3OCl$.

On fait un mélange de chlorure de titane et de chlorure d'acétyle. Au bout d'un certain temps, qui varie suivant la température à laquelle on opère, on voit se former de gros cristaux octaédriques, jaunes, transparents, d'une régularité parfaite (1); on décante la partie liquide et on obtient ainsi des cristaux qui s'altèrent rapidement à l'humidité en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique. Exposés à l'air, ils répandent d'épaisses fumées blanches; ils se conservent bien dans l'air sec, et, de préférence, dans une atmosphère d'acide chlorhydrique sec. Ils fondent de 25 à 30 degrés et cristallisent par le refroidissement. Le sulfure de carbone sec les dissout. La distillation à la pression atmosphérique les décompose en chlorure d'acétyle et tétrachlorure de titane.

Traités par l'eau, ils se décomposent à la façon du chlorure d'acétyle et du tétrachlorure de titane. En présence d'une solution alcaline, il se forme un chlorure et un acétate alcalin, de l'acide titanique qui se précipite, et de l'eau.

Conservé en tubes scellés et soumis à plusieurs fusions successives, le chlorure d'acétyle et de titane semble se dissocier. Son point de fusion s'abaisse constamment, les cristaux se colorent en rouge brun, et finalement, tout devient et reste à l'état liquide; puis, au bout de quelques jours, il se décompose spontanément avec explosion en dégageant une grande quantité de gaz chlorhydrique. Cette combinaison a été analysée comme la précédente :

| | | |
|---|---|---|
| Matière........ | 0gr.265 | |
| $TiO^2$.......... | 0gr.083 | 31gr.34 pour 100. |
| Cl............. | 0gr.175 | 66gr.31 — |

(1) Quelquefois, il se précipite d'abord des paillettes cristallines jaunes, solubles dans le chlorure d'acétyle, semblables à de l'iodoforme, qui se dissolvent au bout de peu de temps.

Ces résultats analytiques concordent assez bien avec ceux que donnerait le composé $C^2H^3OCl.TiCl^4$, qui, en réagissant sur une solution d'ammoniaque :

$$C^2H^3OCl.TiCl^4 + 6AzH^4OH = 5AzH^4Cl + C^2H^3O^2AzH^4 + TiO^2 + 3H^2O$$

donnerait :

| | |
|---|---|
| $TiO^2$.......... | 30gr.31 pour 100. |
| Cl.............. | 65gr.60 — |

La petite différence entre les nombres que fournit l'analyse et ceux qu'exige la théorie provient évidemment de la difficulté qu'on éprouve à obtenir cette combinaison dans un état de pureté parfaite; il est, en effet, extrêmement difficile d'empêcher complétement l'action décomposante de l'humidité.

III

*Chlorure de titane et de benzoyle* $TiCl^4.C^6H^5COCl$.

Par leur mélange, le chlorure de titane et le chlorure de benzoyle produisent une élévation de température. Après refroidissement, on observe qu'il s'est formé une certaine quantité de petits cristaux jaunes; on décante le liquide, on fait fondre les cristaux au bain-marie, dans un tube fermé, et on laisse cristalliser.

Ce chlorure de titane et de benzoyle est en magnifiques cristaux jaunes, fondant vers 65 degrés; il cristallise en dégageant de la chaleur et en faisant entendre un petit bruit particulier. Il pique les yeux comme le chlorure de benzoyle.

L'eau et les alcalis réagissent sur lui comme sur les deux chlorures pris séparément. L'analyse de cette combinaison a été faite en suivant la même méthode que précédemment.

| | | |
|---|---|---|
| Matière........ | 1gr.255 | |
| $TiO^2$.......... | 0gr.307 | 24gr.45 pour 100. |
| Cl............ | 0gr.672 | 53gr.52 — |

Ces chiffres correspondent à la formule $TiCl^4.C^6H^5COCl$.

$$TiCl^4.C^6H^5COCl + 6AzH^4OH = 5AzH^4Cl + TiO^2 + C^7H^5O^2AzH^4 + 3H^2O$$

donne :

| | |
|---|---|
| $TiO^2$.......... | 24gr.66 pour 100. |
| Cl............ | 53gr.38 |

IV

*Chlorure de titane et oxyde d'éthyle.*

Lorsqu'on fait un mélange de vapeurs d'éther et de tétrachlorure de titane, on observe la formation de beaux cristaux jaunes verdâtres. Cette nouvelle combinaison rappelle celles que MM. Khulman (1) et Nicklès (2) ont obtenues avec les chlorures et les bromures d'étain, d'antimoine et de bismuth.

Le tétrachlorure de titane me paraît se combiner avec la plupart des chlorures d'acides. Dans une prochaine communication, je decrirai de nouvelles combinaisons du chlorure titanique avec le chlorure de butyryle et de valéryle. Le tétrachlorure d'étain donne aussi des composés définis analogues à ceux du titane que je décrirai d'ici peu.

Pour ces recherches, il est essentiel d'avoir du tétrachlorure de titane ne contenant pas un excès de chlore; on indique (Wurtz, *Dictionnaire*) de le distiller sur le mercure; c'est là un mauvais procédé, car le chlorure de titane ainsi distillé renferme du mercure (probablement une combinaison de tétrachlorure de titane et de chlorure mercurique?); on décolore facilement le chlorure titanique brut en le distillant deux ou trois fois sur une petite quantité de fer réduit; le produit distillé ne renferme pas de fer et il ne se forme pas d'hexachlorure dititanique, comme dans le cas de l'argent ou du zinc.

Septembre 1880.

---

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. IX, p. 496.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. II, p. 869.

## TABLEAU (1) indiquant les degrés Baumé pour la cristallisation des principaux sels.

Par MM. E. Finot et Armand Bertrand.

| | | |
|---|---|---|
| Acétate d'ammoniaque | 14 | degrés. |
| — de cuivre | 5 | — |
| — de manganèse | 26 | — |
| — de nickel | 30 | — |
| — de plomb | 42 | — |
| — de soude | 22 | — |
| — de zinc | 20 | — |
| Acide borique | 6 | — |
| — oxalique | 12 | — |
| — tartrique | 35 | — |
| Alun d'ammoniaque | 20 | — |
| — de potasse | 20 | — |
| Arséniate d'ammoniaque | 50 | — |
| — de potasse | 36 | — |
| — de soude | 36 | — |
| Azotate d'ammoniaque | 29 | — |
| — de baryte | 18 | — |
| — de bismuth | 70 | — |
| — de chaux | 55 | — |
| — de cobalt | 50 | — |
| — de cuivre | 55 | — |
| — de magnésium | 45 | — |
| — de plomb | 50 | — |
| — de potasse | 28 | — |
| — de soude | 40 | — |
| — de strontium | 40 | — |
| — de zinc | 55 | — |
| Baryte hydratée | 12 | — |
| Benzoate d'ammoniaque | 5 | — |
| — de chaux | 2 | — |
| Borax | 24 | — |
| Bromure d'ammonium | 30 | — |
| — de cadmium | 65 | — |
| — de potassium | 40 | — |
| — de sodium | 55 | — |
| — de strontium | 50 | — |
| Carbonate de soude | 28 | — |
| Chlorate de baryte | 40 | — |
| — de potasse | 22 | — |
| — de soude | 43 | — |
| — de strontiane | 65 | — |
| Chlorure d'ammonium | 12 | — |
| — de baryum | 35 | — |
| — de calcium | 40 | — |
| — de cobalt | 41 | — |
| — de cuivre | 45 | — |
| — (proto) étain | 75 | — |
| — de magnésium | 35 | — |
| — de manganèse | 47 | — |
| — de nickel | 50 | — |
| — de potassium | 25 | — |
| — de strontium | 34 | — |
| — de zinc ammoniacal | 43 | — |
| Chromate (bi) d'ammoniaque | 28 | — |
| — de potasse | 38 | — |
| — de soude | 45 | — |
| Citrate de potasse | 36 | degrés. |
| — de soude | 36 | — |
| Cyanure de mercure | 20 | — |
| Cyanoferrure de potassium | 38 | — |
| Éthylsulfate de baryte | 43 | — |
| — de soude | 37 | — |
| — de chaux | 36 | — |
| Formiate de baryte | 32 | — |
| — de soude, été | 30 | — |
| — de soude, hiver | 25 | — |
| Hyposulfate de baryte | 24 | — |
| — de sodium | 24 | — |
| Hyposulfite d'ammonium | 37 | — |
| — de calcium | 41 | — |
| — de magnésium | 40 | — |
| — de sodium | 40 | — |
| Iodate de potasse | 17 | — |
| Lactate de chaux | 8 | — |
| — de magnésie | 6 | — |
| — de manganèse | 8 | — |
| Mannite en été | 8 | — |
| Mannite en hiver | 7 | — |
| Oxalate d'ammoniaque | 5 | — |
| — de peroxyde de fer et d'ammoniaque | 30 | — |
| — de potasse | 30 | — |
| Permanganate de potasse | 25 | — |
| Phosphate d'ammoniaque | 35 | — |
| — de sodium | 20 | — |
| — de sodium et d'ammoniaque | 17 | — |
| Pyrophosphate de sodium | 18 | — |
| Sulfate d'alumine | 25 | — |
| — d'ammoniaque | 28 | — |
| — de cobalt | 40 | — |
| — de cuivre | 30 | — |
| Sulfate de cuivre ammoniacal | 35 | — |
| — de fer | 31 | — |
| — de fer ammoniacal | 31 | — |
| — de magnésie | 40 | — |
| — de manganèse | 44 | — |
| — de nickel | 40 | — |
| — de nickel ammoniacal | 18 | — |
| — de potasse | 15 | — |
| — (bi) de potasse | 35 | — |
| — de soude | 30 | — |
| — de zinc | 45 | — |
| Sulfite de sodium | 25 | — |
| Sulfocyanate d'ammoniaque | 18 | — |
| — de potassium | 35 | — |
| Tartrate d'ammoniaque | 25 | — |
| — de fer | 40 | — |
| — neutre de potasse | 48 | — |
| — de potasse et de soude | 36 | — |
| Tungstate de soude | 45 | — |

(1) Lorsqu'il s'agit de faire cristalliser une solution saline, on est souvent très-embarrassé pour arrêter l'évaporation en temps utile. Pour obtenir une belle cristallisation, il suffira de consulter le tableau et d'arrêter l'évaporation, lorsque la dissolution chaude du sel aura la densité indiquée.

# NOUVEAU PROCÉDÉ DE TANNAGE AU CHROME

Il y a quelque temps que le procédé minéral de tanner le cuir, découvert, il y a trois ans, par le docteur C. Heinzerling et pratiqué dans plusieurs tanneries d'Allemagne, a excité un intérêt considérable parmi les manufacturiers de la Grande-Bretagne. Le temps le plus long que réclame cette méthode de tanner le cuir n'est que de trois à quatre semaines, et cela paraît vraiment extraordinaire quand on se reporte à celui que nécessite le tannage avec les écorces. Sans doute, on a déjà le tannage rapide des États-Unis avec l'écorce du sapin ciguë, — espèce particulière de sapin, — qui produit du cuir bien connu sur le marché anglais, mais qui ne demande pas moins de quatre à six mois.

Les opérations du tannage au chrome, qui paraissent être aussi simples et peu coûteuses que rapides, sont appelées, sans aucun doute, si elles réussissent, à révolutionner le commerce des cuirs. On affirme que l'article tanné au chrome est supérieur à celui qu'on obtient par l'écorce, mais quoique l'expérience n'ait pas été encore assez prolongée pour qu'on puisse l'affirmer, il y a lieu de croire que le nouveau procédé pourra rendre de grands services quand même il ne détrônerait pas les anciennes méthodes de tannage. Les Allemands ont fait des expériences sur ce nouveau genre de cuir, appliqué tant aux buffleteries qu'aux chaussures, et ils en font le plus grand éloge. Le bichromate de potasse, le nouvel agent tannant, est fabriqué en grand à Glascow, et l'on ne sera pas, par conséquent, surpris que l'une de nos plus importantes fabriques de produits chimiques ait eu l'idée d'introduire le procédé de tannage au chrome dans ce pays. Il fut donc étudié, et la Compagnie, après examen, acquit les droits d'exploitation de cette découverte pour la Grande-Bretagne et les colonies; elle résolut aussi de lancer l'affaire en établissant une petite usine d'expériences, une tannerie modèle, où les intéressés pourraient apprécier les avantages du nouveau procédé. L'établissement est situé dans Glebe street, à côté de la grande fabrique de produits chimiques de Tennant de Saint-Rollox et Townsend de Port-Dundas. Il a été commencé vers la fin seulement du mois de mai dernier, et, depuis, dix fosses ont été creusées, la machinerie a été installée et trois cents peaux ont été soumises au nouveau procédé de tannage qui a donné les résultats les plus satisfaisants. Ces peaux ont été converties en presque toutes les variétés de cuir employées dans les divers genres de fabrication.

Dans sa circulaire, le directeur s'exprime ainsi sur le tannage au chrome:

« Nous nous sommes assurés que ce procédé est bien moins coûteux que les procédés actuellement en usage; qu'il donne au tanneur un produit aussi lourd, égal, au moins, sous tous les rapports et même supérieur en quelques points au cuir fabriqué par le tannage à l'écorce. Pour les courroies, il s'est montré fort, durable, élastique et, par suite, n'ayant pas l'inconvénient de glisser sur la poulie. Pour les dessus de bottes, il offre l'avantage d'être imperméable à l'eau, il est souple, doux et, par conséquent, exempt de toute tendance à durcir et à craquer. Comme semelles de chaussures, il est supérieur à tout autre cuir à cause de sa résistance au frottement et à l'eau. »

Le procédé de tannage au chrome diffère peu de celui à l'écorce. Les peaux, à leur entrée dans la tannerie, sont trempées dans une cuve remplie d'eau et puis complètement lavées dans un grand cylindre rotatif. Elles sont ensuite traitées à la chaux de la manière ordinaire, et l'opération de l'épilage se fait comme d'habitude. On traite ensuite les peaux, dans les fosses à tannage de construction ordinaire, avec la liqueur chimique faite avec le bichromate et composée à différents degrés de force suivant la nature des peaux et l'usage qu'on veut faire des cuirs. On a réuni dix ou douze fosses, et la seule innovation qui leur soit appliquée est une invention particulière due à M. Donald, qui consiste à faire passer un courant d'air à travers la liqueur tannante de manière à la maintenir constamment en mouvement et à l'empêcher de se déposer au fond. Le procédé chimique

pour convertir la peau en cuir par n'importe quelle méthode, écorce ou chrome, se trouve ainsi grandement facilité par cette agitation continuellement maintenue.

Dans l'espace d'une semaine ou de dix jours, les peaux soumises au traitement par le chrome sont parfaitement tannées. On leur applique ensuite un procédé par lequel elles doivent absorber par leurs pores une certaine quantité de cire de paraffine. Après ces opérations, le cuir peut être livré aux corroyeurs et apprêteurs dont le travail ne demande pas plus de trois à quatre semaines. Les peaux, pendant les opérations nécessaires pour leur conversion en cuirs, ne prennent aucune poussière et sont retirées des fosses aussi nettes que lorsqu'elles y sont entrées. Le cuir fini est propre à tous les emplois et a toute l'apparence du cuir tanné à l'écorce, excepté que le jaune du chrome colore plus ou moins le produit et qu'il lui donnne, en certains cas, une teinte jaune, et, dans d'autres, une teinte verdâtre. Nous pensons que cette coloration du cuir n'est qu'un préjugé et qu'il importe peu que le produit obtenu soit chamois, brun, rouge ou jaune suivant les procédés employés de tannage, pourvu qu'il soit de bonne qualité. Du reste, la nouvelle méthode est sujette à toutes les critiques, et l'expérience seule pourra décider de sa valeur.

Afin de déterminer comparativement le pouvoir d'extension du cuir tanné au chrome avec celui qui l'a été à l'écorce, des échantillons furent envoyés à Lloyd's Proving House, Saint-James street, Kinning park. Ces échantillons, après avoir été soumis à des épreuves de tension, furent exposés avec les certificats des résultats obtenus suivants :

L'échantillon tanné à l'écorce : 11 centimètres de largeur, 0$^{c}$.53 d'épaisseur, surface de 59$^{c2}$.60, poids 346$^{gr}$.77, a résisté à un effort d'extension de 0.625 de tonne et a éprouvé une rupture à celui de 0.676 de tonne par pouce carré (6$^{c2}$.45).

L'échantillon tanné au chrome avait même largeur, son épaisseur était de 0$^{c}$.52, sa surface mesurait 58$^{c2}$.179 et son poids était de 315$^{gr}$.56. Il supporta un effort d'extension de 1,0625 de tonne et se rompit à celui de 1,155 de tonne par pouce carré (6$^{c2}$.45).

On a estimé le coût de cette nouvelle matière tannante, par livre de cuir produite, à 0 fr. 09, contre la valeur de 0 fr. 40 du produit employé dans l'ancien procédé. On peut citer, en outre, qu'un lot de cinquante peaux de buffle prises au marché, au poids de 573$^{liv}$.60, furent tannées en trois semaines et pesèrent, une fois finies et séchées, 914 livres, donnant ainsi un gain de 61 pour 100. Ce bénéfice était supérieur aux dépenses de l'ancien procédé et couvrait amplement les frais du nouveau. Évidemment lorsqu'on vient à comparer le nouveau procédé, qui se recommande par l'économie du temps, des frais d'établissement, des salaires, de l'intérêt de l'argent et une fabrication d'une durée seulement de vingt à vingt-cinq jours, avec l'ancienne méthode, qui exige un traitement coûteux d'au moins six à huit mois, il semble que son application doive produire de gros bénéfices aux manufacturiers et aux consommateurs. Sans doute, il est difficile d'estimer le prix marchand de ce produit avant qu'il n'ait été coté sur le marché, mais on peut affirmer, sans présomption, que le nouveau cuir est appelé à un grand succès. Nous pouvons annoncer que la Eglinton Chemical Company est disposée à céder des licences pour exploiter le nouveau mode de production du cuir. (*Journal of applied sciences.*)

---

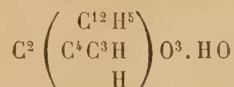
## VARIÉTÉS

### L'indigo artificiel.

Nous avons déjà parlé dans le numéro d'octobre, p. 1142, de ce journal, du procédé ingénieux imaginé par le professeur Bæyer pour obtenir l'indigo par voie artificielle, et cela, autant que possible, sans porter atteinte aux droits du breveté. On opposait au procédé que nous avons décrit la difficulté de produire industriellement *l'acide cinnamique* à bon marché. La fabrique d'aniline et de soude, à Stuttgart, en qualité de propriétaire des brevets Bæyer, répond à cet argument par la prise d'un nouveau brevet qui traite de la fabrication industrielle de l'acide cinnamique.

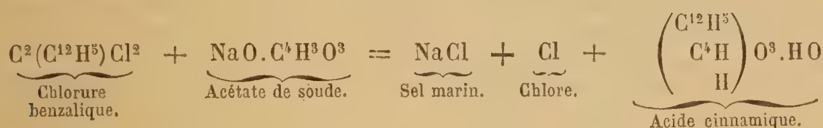
On fabriquait jusqu'ici l'acide cinnamique par un procédé qui rendait nécessaire l'emploi de produits coûteux comme l'huile d'amandes amères. Le nouveau procédé prépare l'acide cinnamique par l'*aldéhyde benzoïque chloré*.

Pour l'intelligence des faits, nous ajouterons que l'acide benzoïque $C^2[C^{12}H^5]O.HO$, forme un aldéhyde de la composition $C^2[C^{12}H^5]O.HO$, que l'on nomme ordinairement *huile d'amandes amères*. Cet aldéhyde a une combinaison chlorée $C^2[C^{12}H^5]Cl^2$. L'acide cinnamique a, ainsi que nous l'avons déjà dit, la composition :



$$C^2\begin{pmatrix} C^{12}H^5 \\ C^4C^3H \\ H \end{pmatrix}O^3.HO$$

Pour produire l'acide cinnamique au moyen du benzonitrile chloré, on chauffe ce dernier pendant quelque temps avec de l'acétate de soude sec. Il se forme du cinnamate de soude et du chlorure de sodium. Il ne reste plus qu'à purifier le mélange des produits secondaires et à séparer l'acide cinnamique au moyen d'un acide minéral. On peut se représenter la transformation de l'aldéhyde benzoïque chlorée en acide cinnamique par l'équation suivante :



$$\underbrace{C^2(C^{12}H^5)Cl^2}_{\text{Chlorure benzalique.}} + \underbrace{NaO.C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de soude.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Sel marin.}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{\begin{pmatrix} C^{12}H^5 \\ C^4H \\ H \end{pmatrix}O^3.HO}_{\text{Acide cinnamique.}}$$

Le produit nitré nécessaire à la préparation de l'indigo artificiel peut être obtenu facilement soit par l'acide cinnamique, soit directement par l'emploi d'un produit de substitution du chlorure benzolique.

Cette découverte, due à l'ingénieux chimiste de la fabrique ci-dessus citée, M. Caro, fait faire un nouveau pas en avant à la préparation artificielle de l'indigo, de sorte que l'on peut espérer voir ce produit faire son apparition prochainement dans le commerce.

(*Journal de teinture de Reimann.*)

---

## Sur la solubilité anormale de certains corps dans les savons et résinates alcalins

Par M. Ach. Livache.

« On rencontre, depuis quelque temps, dans le commerce, des produits qui, désignés sous le nom impropre de *savons de pétrole*, sont obtenus manufacturièrement, en ajoutant aux matières premières habituellement employées par la savonnerie, des huiles de pétrole mélangées d'une certaine proportion de cire de Carnauba.

« Ces produits sont remarquables en effet : soumis à l'action d'une chaleur modérée, ils laissent distiller tout le pétrole qu'ils contiennent, et le savon auquel ce pétrole était mélangé se retrouve inaltéré ; mais, si on les met en contact avec l'eau, ils s'y dissolvent entièrement, sans que ni le pétrole ni la cire de Carnauba s'en séparent, même à l'état d'émulsion. Et cependant, si l'on cherche à dissoudre du pétrole, soit dans le savon au moment de l'empâtage, soit dans l'eau de savon, on n'y peut parvenir : le pétrole est, par lui-même, absolument insoluble dans ce véhicule.

« C'est donc à la présence de la cire de Carnauba, ajoutée au moment de la fabrication des savons dits *de pétrole*, qu'il faut attribuer la solubilité singulière de ces produits.

« Mais la cire de Carnauba est un produit complexe ; au contact des alcalis, elle fournit elle-même des savons et laisse, comme produit caractéristique, de l'alcool mélissique, que l'on doit considérer comme la véritable cause du phénomène que je viens d'indiquer,

« Si l'on isole, en effet, de la cire de Carnauba l'alcool mélissique qu'elle contient, et si l'on met cet alcool mélissique en présence des savons ordinaires ou même de l'eau de

savon, on le voit s'y dissoudre complétement, en donnant, si l'opération est bien conduite, une liqueur parfaitement limpide.

« D'autre part, le pétrole et l'alcool mélissique se mélangent en toutes proportions, et si l'on met le mélange ainsi obtenu en contact avec de l'eau de savon, on le voit s'y dissoudre comme l'alcool mélissique lui-même,

« L'alcool mélissique et la cire de Carnauba qui le contient doivent donc, dans ce cas, être considérés comme entraînant, par une sorte de solubilité communiquée, ou plutôt d'aptitude à former des émulsions transparentes, 'e pétrole dans leur propre dissolution par le savon.

« Ce fait acquis, j'ai cherché à le généraliser, et j'ai bientôt reconnu que la propriété d'entraîner la solubilité du pétrole dans le savon était propre à tout composé susceptible à la fois de se dissoudre dans ce véhicule et de dissoudre le pétrole. C'est ainsi qu'à l'aide de très-petites quantités d'esprit de bois, d'alcool amylique, etc., j'ai pu faire dissoudre, dans des savons ordinaires, jusqu'à 50 pour 100 de leur poids de pétrole, et obtenir, par suite, des produits entièrement solubles dans l'eau. L'huile de houille employée de la même façon m'a donné des résultats analogues.

« Des phénomènes semblables d'entraînement se produisent encore avec d'autres substances. C'est ainsi qu'en émulsionnant de l'essence de térébenthine au milieu d'eau de savon et en additionnant l'émulsion d'huile de houille dissoute dans le savon, on voit s'éclaircir et l'essence se dissoudre dans la benzine elle-même.

« C'est ainsi encore que les résinates alcalins, substitués aux savons ordinaires, se comportent exactement de la même façon.

« C'est ainsi enfin que le sulfure de carbone, insoluble dans les savons ordinaires ou résineux, s'y dissout aisément et en proportion notable, lorsque, à ces savons, on ajoute en même temps l'un des dissolvants indiqués.

« Intéressants au point de vue de la théorie des solubilités, les faits que je viens de faire connaître me paraissent avoir également un certain intérêt au point de vue des applications que la pratique industrielle ou agricole en pourra faire. »

---

## Fabrication de la galléine et la céruléine (1),

A L'USINE DE PONDRES

Par M. A. de MONTLAUR.

En 1876, j'étudiais la fabrication du pyrogallol et je reconnus qu'en partant de l'expérience de Stenhouse (2), je pourrais arriver à un rendement plus considérable. (Brevet du 17 décembre 1877.)

Mais ce n'est qu'après quatre années d'études que j'ai réussi à avoir une fabrication régulière.

*Pyrogallol.* — L'acide gallique est transformé dans l'autoclave en fonte émaillée : 1° à froid et sans pression en acide dibromé, lequel, après tout dégagement de HBr, est chauffé à 100 degrés pendant une heure avec 1 équivalent $^1/_2$ de brome.

La masse, séparée de tout excès de brome ou acide bromhydrique, est additionnée d'hydrosulfite de soude et chauffée, à 60 degrés, dans l'autoclave fermé ; on traite par l'alcool, décante et évapore l'alcool dans une cornue en cuivre.

On obtient ainsi 60 à 67 pour 100 de pyrogallol, avec une perte de 5 à 10 pour 100 de brome seulement.

*Galléine.* — Dans la cornue où s'est déposé le pyrogallol, on ajoute la moitié de son poids d'acide phtalique et on produit la galléine par la méthode ordinaire. On lessive en-

(1) Communiqué au *Moniteur scientifique* par l'auteur.

(2) *Moniteur scientifique*, avril 1875.

suite la masse par l'eau bouillante, puis on la jette sur un filtre-presse de forme spéciale.

Pour avoir la galléine en pâte, on ajoute, à froid, $^1/_{15}$ de la quantité de soude à employer, en laissant fermé le robinet inférieur. Au bout d'une heure, on filtre soigneusement. Cette soude est presque entièrement à l'état de métagallate.

En traitant ensuite la masse par le reste du sel de soude bouillant, à plusieurs reprises, on dissout la galléine suffisamment pure, à condition toutefois que la solution ne puisse s'oxyder à l'air. En précipitant par l'acide sulfurique, j'obtiens un aussi beau produit qu'en purifiant par réduction, puis oxydation.

*Céruléine.* — La masse, lessivée, puis séchée, est traitée par la méthode ordinaire (2). Seulement, pour couler dans l'eau, je divise la masse aussi complétement que possible.

La pâte, recueillie sur un filtre, est dissoute; le bisulfite de chaux, sous pression, filtrée, puis réoxydée à l'air libre; mais j'étudie en ce moment une méthode qui, sans réduction, doit me donner de meilleurs résultats.

Je puis livrer la galléine à 10 pour 100, de 5 à 6 francs le kilogramme; la céruléine, de 18 à 20 pour 100, au prix de 6 à 7 francs; mais, convaincu de l'avenir de couleurs aussi bon teint, j'espère arriver à les livrer meilleur marché et plus pures.

Pour la teinture, le meilleur procédé est celui de MM. Monnet et Comp. (de La Plaine), pour l'éosine.

Le tissu préparé en corps gras est mordancé par une longue ébullition, séché, puis teint, comme avec la garance. On tord et sèche, sans laver, passe au savon à 50 degrés, dégorge et sèche.

Pondres, le 11 novembre 1880.

---

# PROCÉDÉS. — RECETTES. — NOTES DIVERSES

## Dosage de la chicorée dans le café falsifié.

Par le docteur Hiepe.

On prend 25 grammes du café suspect, on les sèche à 100 degrés, puis on les incinère dans une capsule de platine et on épuise avec 100 centimètres cubes d'eau. On neutralise la solution légèrement alcaline avec de l'acide nitrique étendu et l'on titre le chlore au moyen d'une solution de nitrate d'argent. La force de cette solution doit être telle que 1 centimètre cube de la liqueur corresponde à 1 milligramme de chlore. Le café véritable contient 0.03 pour 100 Cl, c'est-à-dire que 25 grammes de café exigent pour la neutralisation 7$^{cc}$.5 de solution d'argent. La chicorée renferme beaucoup plus de chlore, 0.28 pour 100, et pour le titrage 25 grammes demandent 70 centimètres cubes de solution d'argent. En opérant sur 25 grammes de café, il suffira donc de retrancher 7.5 de la quantité de solution d'argent qui a dû être employée et de multiplier par 1.6, on obtiendra ainsi directement, en centièmes, la quantité de chicorée qui a été ajoutée. Ce procédé donnerait, à ce qu'on assure, des résultats assez rigoureux.

(*Americ. Apoth. Zeitung*, t. I, n° 12.)

## Sur la condensation des gaz et la fusion des solides.

De nombreuses expériences sur le point d'ébullition des liquides ont conduit M. Carnelly aux conclusions suivantes :

1° Pour condenser un gaz de manière à le liquéfier, il faut abaisser la température à un degré déterminé qu'Andrews appelle « la température critique » du gaz. Au-dessus de cette température, le gaz ne se liquéfie pas, même sous la plus forte pression.

(2) *Moniteur scientifique*, octobre 1878.

2° Pour fondre un corps solide, la pression ne doit pas descendre au-dessous d'un minimum déterminé ; si la pression est insuffisante, la chaleur la plus intense ne parvient pas à opérer la fusion.

M. Carnelly propose pour cette pression la désignation de « pression critique ».

Si la seconde condition est vraie, il s'ensuit que la fusion d'un corps ne dépend que de la pression qu'elle subit ; que l'on peut empêcher la fusion en maintenant la pression au-dessous du point critique ; que la température seule étant élevée, un corps solide passe à l'état gazeux sans fondre, c'est-à-dire qu'il se sublime ; il doit être possible, par exemple, de maintenir la glace à une température très-supérieure à son point de fusion.

Après plusieurs tentatives manquées, M. Carnelly a fini par réussir dans cette expérience, qu'il a ensuite répétée un grand nombre de fois. Il a préparé de la glace si chaude, qu'il était impossible de la toucher sans se brûler, le vase de verre qui la contenait ne pouvait pas non plus être saisi avec la main. De la glace a été conservée à des températures dépassant notablement le point d'ébullition ordinaire. Cette glace disparaissait par évaporation et sublimation sans fondre. Ces résultats ont été obtenus en maintenant la tension de la vapeur d'eau à 0 degré sous une pression de $4^{mm}.6$ de mercure.

On observe des phénomènes analogues avec d'autres corps, notamment avec le mercure, pour lequel la pression critique est de 420 millimètres.

Lorsque la pression augmente, les corps solides surchauffés passent instantanément à l'état liquide.

M. Carnelly annonce la publication prochaine de ses travaux avec la description détaillée des expériences et les indications pour préparer de la glace chaude.

(*Chem. News* et *Chemiker Zeitung.*)

## Procédé de nickelage.

On réunit dans une casserole de l'étain en grenaille, du tartrate de potasse très-pur et de l'eau. Lorsque la liqueur est entrée en ébullition, on y introduit de l'oxyde de nickel exempt de cuivre. L'oxyde se dissout, et tout objet en laiton ou en cuivre que l'on y plonge se recouvre, en peu de temps, d'une couche métallique brillante, formée par du nickel presque pur. On polit ensuite avec de la chaux et de la sciure de bois pour enlever les taches. (*Chemiker Zeitung.*)

## Masse élastique pour rouleaux à impression, etc.

Cette masse est destinée à servir de revêtement élastique aux rouleaux employés dans les machines à laver, les presses lithographiques et autres. Elle est préparée au moyen d'un mélange d'huile de lin sulfurée, de matières textiles telles que chiffons de laine ou de lin réduits en petits morceaux et de résine ou de goudron. Ces matières sont mêlées ensemble avec des agitateurs ou au moyen de rouleaux échauffés, de manière à en former une masse homogène. Cette masse est ensuite étendue sur les rouleaux qu'on en veut recouvrir et vulcanisée comme le caoutchouc.

## Préparation d'un vernis de goudron.

On chauffe le goudron à 70 degrés et on y ajoute 100 pour 100 de chaux hydraulique, de ciment romain ou de ciment de Portland, en ayant soin d'agiter constamment. Ce mélange reste parfaitement liquide et constitue un vernis résistant aux influences atmosphériques ainsi qu'à l'action des acides ; il agit, en outre, comme préservatif contre la putréfaction.

On recommande ce vernis comme moyen de protection pour le bois destiné à séjourner sous terre et dans l'eau. Il est utile aussi pour les murs des fosses d'aisances, qu'il rend inattaquables.

Ce vernis a l'avantage de rester souple après la dessiccation.

(Brevet allemand, d'après le *Chemiker Zeitung.*)

## Innovation dans la préparation simultanée des carbonates alcalins, du chlore et de l'acide chlorhydrique.

On mêle ensemble du sulfate de magnésie (45 kilogrammes environ), du chlorure de sodium (44 kilogrammes) et de la silice ($22^{kgr}.5$). On dessèche et l'on chauffe dans un four à moufle entre 470 et 700 degrés centigrades, de manière que la masse reste poreuse. On met ensuite cette masse en contact avec l'air atmosphérique à la température ordinaire ou chauffée, soit dans le même four à moufle, ou, ce qui est mieux, dans des cornues verticales en terre réfractaire. Il se dégage du chlore et il reste du sulfate de soude et du silicate de magnésie. A la place de la silice, on peut employer du silicate d'alumine. Le chlorure de sodium peut être remplacé par le chlorure de potassium (56 kilogrammes).

On traite de la même manière la caïnite, que l'on grille avec de la silice ou des silicates d'alumine. L'acide chlorhydrique produit est recueilli et purifié. La masse poreuse chaude est ensuite portée dans des cornues verticales et chauffée au contact de l'air ou de la vapeur d'eau. Dans le premier cas, il se développe du chlore ; dans le second, de l'acide chlorhydrique.

Le résidu consiste en sulfate de soude, sulfate de potasse, silice, alumine et magnésie.

(Brevet allemand.)

---

## Préparation d'acide acétique fort par la distillation.

Les vinaigres préparés par les divers procédés constituent généralement des liquides acétiques renfermant jusqu'à 12 pour 100 d'acide. Quand on veut obtenir un acide plus concentré, la manière de procéder ordinaire consiste à transformer l'acide de ces liquides en acétate, dont on précipite l'acide acétique par un acide plus fort et par la distillation, après avoir préalablement chassé l'eau par l'évaporation du sel à cristallisation ou siccité. Ce procédé était commandé par la manière particulière dont se comportent les liquides à leur température d'ébullition, qui diffère entièrement de ce qui a lieu pour les liqueurs alcooliques ; à cette température, leur vapeur varie très-peu et renferme une faible proportion d'acide, ce qui répond à cette circonstance que le point d'ébullition de l'acide acétique hydraté est juste d'autant plus élevé que celui de l'eau que le point d'ébullition de l'alcool est inférieur à ce dernier.

Après un examen rigoureux de ce phénomène, étudié sur des liquides renfermant depuis 1 pour 100 jusqu'à 93 pour 100 d'acide acétique, l'inventeur est parvenu à préparer, au moyen d'un vinaigre de n'importe quelle force, de l'acide acétique concentré par rectification avec emploi d'un appareil à colonnes. Le procédé a été breveté.

La colonne de rectification doit naturellement être construite en une matière inattaquable par l'acide acétique (grès, porcelaine, cuivre argenté). Comme pour ces liquides la partie distillée et le reflux jouent un rôle inverse de celui dans les liqueurs à alcool, quelques modifications dans l'appareil sont nécessaires. La vapeur du vinaigre est scindée en un liquide faiblement acide et un reflux concentré. Le rapport entre les deux parties, tant pour la qualité que pour la quantité, dépend de la surface effective de l'appareil et de la condensation du reflux. La portion qui distille et dont la teneur peut être abaissée au-dessous de 1 pour 100 ne constitue pas une perte ; elle peut être utilisée dans la fabrication du vinaigre en y étant versée au lieu d'eau. Si, au contraire, la rectification était entreprise en dehors de la fabrication, il faudrait employer une base pour enlever les dernières traces d'acide à la vapeur qui s'échappe de la colonne, on aurait alors un acétate comme produit secondaire.

D'après les expériences qui ont été faites pour comparer la teneur en acide acétique du liquide bouillant et de la vapeur, les résultats sont très-différents par rapport à ce qui a lieu pour l'alcool, même en tenant compte de la différence des points d'ébullition des deux espèces de liquides (78 à 100 degrés, 100 à 118 degrés). Pour l'acide acétique, cette différence de teneur croît proportionnellement avec la richesse du liquide depuis au-dessous de 1 pour 100 jusqu'à 50 pour 100.

Cette relation peut s'exprimer assez exactement par le coëfficient 0.72. D'un vinaigre à 20 pour 100, il se dégage d'après cela $20 \times 0.72 = 14.4$ pour 100.

Depuis 5 jusqu'à 80 pour 100, la différence reste à peu près constante et égale à 15 ou 16 pour 100

Au-dessus de 80 pour 100, elle diminue ; à 93 pour 100, elle n'est plus que de 9 pour 100. Chose remarquable, le coëfficient, jusque-là si constant, subit un changement au moment où environ 6 équivalents d'eau se trouvent en présence de l'acide acétique. Ce n'est qu'au voisinage de 0 pour 100 ou de 100 pour 100 que ce coëfficient semble devenir égal à l'unité. C'est là un point important pour le procédé ; il indique que le vinaigre le plus faible, comme l'acide acétique le plus fort, peuvent être isolés par l'évaporation. Il n'en est pas de même pour l'alcool, qui, on le sait, sous ce rapport, présente une limite vers 7 pour 100 d'eau en poids ou 95 à 96 pour 100 d'alcool en volume.

---

# PUBLICATIONS NOUVELLES

## Diamants et pierres précieuses (1).

Par M. Jannetaz.

Un tel ouvrage demandait des connaissances techniques trop nombreuses et trop variées pour pouvoir être écrit par un seul auteur. Aussi l'éditeur, M. Rothschild, qui ne recule pas devant la dépense quand il s'agit de publier un bon et beau livre, a eu recours à des hommes spéciaux, célèbres chacun dans leur partie. M. Jannetaz, aide-naturaliste pour la minéralogie, au Muséum d'histoire naturelle, a rédigé la partie scientifique ; M. Vanderheym a traité le côté technique et commercial ; M. Fontenay a développé l'histoire de la bijouterie, et M. Coutance a résumé les connaissances sur les perles fines et le corail.

Dans la première et dans une fraction de la seconde partie, les auteurs commencent par donner des notions techniques et précises sur la cristallographie théorique et la détermination pratique des formes cristallines ; ils insistent beaucoup sur les propriétés optiques des pierres précieuses et décrivent les appareils qui servent à les préciser. Puis vient l'étude des propriétés thermiques et électriques, des qualités telles que la dureté et la densité. Ce chapitre est traité avec beaucoup de soin, surtout au point de vue des instruments destinés à donner la densité des pierres précieuses. Viennent ensuite quelques notions sur la composition chimique et le gisement de ces rares et beaux minéraux.

Un chapitre entier est consacré à la théorie de la taille. Parmi les diverses tailles, la plus belle et la plus riche, c'est la taille en *brillants*.

La seconde partie de l'ouvrage commence par l'histoire et la nomenclature des pierres précieuses.

Un chapitre spécial est consacré au diamant. Les noms qu'il a portés dans l'antiquité, ses formes cristallines naturelles, ses propriétés physiques, les divers gisements où on le trouve, les différentes manières de l'extraire. Tout cela est très-bien développé.

Le Régent, le plus beau diamant de la couronne de France, et peut-être le plus beau du monde, pesait, avant la taille, 410 carats (2) ; travaillé, il ne pèse plus que 136 carats $^1/_4$ et était estimé, en 1791, à douze millions de France (12,000,000).

Le Ko-I-Noor, diamant qui appartient à la couronne d'Angleterre, pèse 103 carats $^3/_4$.

Très-intéressants sont les détails sur l'histoire de la taille du diamant et les procédés actuellement employés.

---

(1) Magnifique volume in-8°, sur papier teinté, orné de 300 vignettes et d'une planche en couleur. — Prix : 20 francs. — Librairie J. Rothschild, 13, rue des Saints-Pères.

(2) D'après une convention des négociants en diamants, le poids du carat a été fixé à $0^{gr}.205$ milligrammes. Son prix varie de 200 à 600 francs.

Viennent ensuite la description, les propriétés, l'usage de toutes les autres pierres précieuses, telles que : rubis, saphir, émeraude, améthyste, topaze, turquoise, etc., et même des pierres d'un rang inférieur, comme jade, serpentine, malachite, onyx, ambre, jais, etc. On trouve encore dans l'ouvrage de nombreux tableaux pour la détermination pratique des pierres taillées, et des notions très-instructives sur la reproduction et l'imitation des pierres précieuses.

Une troisième partie donne l'histoire des bijoux, joyaux et pièces d'orfèvrerie célèbres, depuis les temps les plus reculés jusqu'à notre époque. Les riches collections de nos musées en ont surtout fourni la matière. On peut suivre ainsi facilement les progrès de la bijouterie pendant le cours des siècles, et l'on peut constater que les temps réputés barbares ont produit des pièces d'orfèvrerie qui, aujourd'hui encore, pourraient passer pour des chefs-d'œuvre.

Enfin, un bon nombre de pages sont consacrées à l'étude technique et artistique de la perle et du corail.

Par le peu que nous venons de dire, on voit l'intérêt que présente la nouvelle publication de l'intelligent éditeur. Ajoutons que le livre est édité avec luxe et qu'il constitue un charmant cadeau d'étrennes qui ne sera déplacé ni dans la bibiliothèque du savant, ni dans le boudoir de la femme la plus difficile.

L'histoire du diamant, des pierres précieuses et des perles fines, c'est là un livre que le beau monde lira toujours avec avidité.

---

LIBRAIRIE DE GEORGES MASSON, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

**Bibliothèque de la Nature,** publiée sous la direction de M. Gaston Tissandier, rédacteur en chef du journal *La Nature*.

Les découvertes et les inventions nouvelles, les recherches et les explorations s'exécutent en si grand nombre et se succèdent si rapidement à notre époque, que certaines parties de la physique, par exemple, prennent naissance, se développent et se transforment pour ainsi dire sous nos yeux. Pour suivre cette évolution, sans cesse en activité, des sciences toujours en progrès, le public avide d'être renseigné demande des livres d'actualité, paraissant vite et à point nommé. Les ouvrages d'enseignement, les traités scientifiques, doivent répondre à des programmes déterminés, dans le cadre desquels ne rentre pas toujours l'innovation nouvelle; ils exigent généralement un temps considérable pour être publiés, et le dernier chapitre est quelquefois à peine terminé, que le premier, déjà tiré, nécessiterait pour être complet des additions et des remaniements qu'on ne peut plus faire.

En fondant la *Bibliothèque de la Nature,* nous avons pour but de mettre entre les mains des savants, des gens du monde et de la jeunesse, une série de volumes qui puissent donner aux uns des documents complets sur les branches nouvelles de la science en voie de formation, fournir aux autres des livres d'enseignement et d'instruction pratique, et initier enfin tout le monde aux plus récentes conquêtes des sciences naturelles ou expérimentales.

Cette bibliothèque, qui comprendra un nombre considérable d'ouvrages écrits par des savants spécialistes, tire son origine du journal scientifique dont elle porte le nom; elle en formera le complément, et, à ce titre, elle sera appréciée par tous ceux qui aiment la science, l'étude, le travail, et qui applaudissent au progrès.

La *Bibliothèque de la Nature* paraîtra dans le format grand in-8°, permettant ainsi de donner à l'illustration, si importante aujourd'hui pour un ouvrage scientifique, le développement qu'elle comporte.

Les volumes, imprimés avec un caractère neuf et sur un très-beau papier, constituent, malgré leur prix relativement peu élevé, une collection d'ouvrages de luxe et propres à être donnés en cadeau. Ils seront vendus brochés ou reliés.

Le prix de chaque volume broché est fixé à 10 francs.

Le prix de la reliure (tranche dorée, fers spéciaux) est fixé à 3 francs.

En vente : **Les principales applications de l'électricité**; par M. E. Hospitalier. Les sources d'électricité. — L'éclairage électrique. — Téléphone, Microphone, Photophone. — La Télégraphie moderne. — La Transmission de la force. — 1 vol. grand in-8°, avec 133 figures dans le texte et 4 planches hors texte.

**Les récréations scientifiques ou l'enseignement par les jeux**; par M. Gaston Tissandier. — Physique sans appareils. — La chimie sans laboratoiré. — La science appliquée à l'économie domestique. — 1 vol. grand in-8°, avec 223 figures dans le texte.

---

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., 108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

Vient de paraître : **Manuel de chimie médicale et pharmaceutique**; par M. Alfred Riche, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris. *Troisième édition.* — 1 vol. in-18, avec 126 figures dans le texte : 8 francs.

Excellent traité qui fait la réputation de l'auteur et la fortune de l'éditeur.

---

**Cours de minéralogie** à l'usage des élèves des Écoles d'agriculture; par M. Albert Roussille, professeur à l'École nationale d'agriculture de Grignon (Deuxième édition). — 1 vol. in-12, de 150 pages, avec 2 planches. — A Paris, chez L. Larose, libraire-éditeur, 22, rue Soufflot.

Mettre la minéralogie à la portée des élèves des Écoles d'agriculture, des cultivateurs, des propriétaires, de tous ceux dont le travail ou les intérêts sont tournés vers la terre arable, est l'objet des quelques leçons que contient ce livre.

---



---

FIN DU TOME XXII DE LA COLLECTION, FORMANT LE TOME X DE LA 3me SÉRIE.


*Le Propriétaire-Gérant :* Dr QUESNEVILLE.

12767 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

# TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

## CONTENUES DANS LE TOME XXII DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

### FORMANT L'ANNÉE 1880

## A

**B**

## C

**D**

## E

## F



## G



## H

## N

## T

## U



## V

# TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

## C

## D

## E



## F

## G

## R



## S

## T

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1880

12763. PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Ves RENOU, MAULDE, ET COCK, RUE DE RIVOLI, 144.

GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9060